

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1935-1936

N° 11

**SUR LES PRODUITS
DE LA
CORROSION PROFONDE DU CUIVRE
PAR
QUELQUES SOLUTIONS SALINES**

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE QUELQUES SELS BASIQUES DE CUIVRE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Février 1936

PAR

Georges GENESLAY

*Pharmacien,
Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris
Interne des Hôpitaux de Paris
Licencié ès Sciences*

JURY { MM. P. LEBEAU, *Président.*
R. FABRE, *Professeur.*
C. BEDEL, *Agrégé.*

PARIS
ETABLISSEMENTS BUSSON
117, RUE DES POISSONNIERS (18°)

1936

UNIVERSITÉ DE PARIS
FACULTÉ DE PHARMACIE

ANNÉE 1935-1936

N° 11

SUR LES PRODUITS
DE LA
CORROSION PROFONDE DU CUIVRE
PAR
QUELQUES SOLUTIONS SALINES

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE QUELQUES SELS BASIQUES DE CUIVRE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Février 1936

PAR

Georges GENESLAY

Pharmacien,

Lauréat de la Faculté de Pharmacie de Paris

Interne des Hôpitaux de Paris

Licencié ès Sciences

JURY { MM. P. LEBEAU, *Président.*
R. FABRE, *Professeur.*
C. BEDEL, *Agrégé.*

PARIS
ETABLISSEMENTS BUSSON
117, RUE DES POISSONNIERS (18°)

1936

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUÉRIN, *Doyen*, O. ✱, ☼ I.
P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☼ I.
P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☼ I. Botanique générale.
PERROT, C. ✱, ☼ I. Histoire naturelle des médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☼ I. Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☼ I. Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. ✱, ☼ I. Chimie analytique.
GORIS, O. ✱, ☼ I. Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☼ I. Physique.
DAMIENS, ✱, ☼ I. Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☼ I. Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☼ I. Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☼ I. Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☼ I. Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☼ I. Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☼ I.

Professeurs honoraires : MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☼ I.
et DELÉPINE, O. ✱, ☼ I., membres de l'Institut, et GUERBET, ✱, ☼ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, ✱, ☼ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☼ I. Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☼ I. Hydrologie et Hygiène.
PICON, ☼ I. Minéralogie.
BACH, ☼ I. Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☼ A.	MM. BACH, ☼ I.
PICON, ☼ I.	BEDEL, ☼ I.
MASCRÉ, ☼ I.	RÉGNIER, ☼ I.
FLEURY, ☼ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☼ I., *agrégé*, chargé des T.P. de 1^{re} année. Chimie générale.
FLEURY, ☼ I et RÉGNIER, ☼ I. : *agrégés*,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, ☼ I. Micrographie.
LEROUX, ✱, ☼ I. Physique.
DEVAL, ✱, ☼ I. Microbiologie.
DELABY, ✱, ☼ I., PICON, ☼ I., et MASCRÉ, ☼ I. :
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☼ I.



A

Monsieur le Professeur P. LEBEAU

Professeur de Pharmacie Chimique à la Faculté de Pharmacie de Paris
Officier de la Légion d'Honneur

Hommage de respectueuse gratitude.

A

Monsieur Marcel GUILLOT

Docteur ès-sciences
Pharmacien de l'Hôpital Broussais

*Témoignage de ma sincère reconnaissance
et de mon profond dévouement.*

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE

A MON PÈRE

A MA BELLE-MÈRE

A MA GRAND'TANTE ET MARRAINE

*Faible gage de mon affection et de
ma reconnaissance.*

A MES AMIS

INTRODUCTION

En 1890, dans une note à l'Académie des Sciences, Raphaël DUBOIS (24) signalait que des moisissures végétant dans « des solutions de sulfate de cuivre concentrées, neutralisées par l'ammoniaque », exposées à l'air, étaient susceptibles de provoquer la formation du carbonate basique de cuivre vert, appelé *Malachite*. Cette observation l'avait amené à formuler l'hypothèse d'une origine biologique de la malachite des produits de la corrosion du cuivre et même de la malachite naturelle. De ce phénomène, il concluait qu'on pourrait peut-être expliquer par des réactions biologiques du même ordre, certaines causes d'altération des métaux et la formation de quelques espèces minéralogiques.

Il nous a paru intéressant, étant donné la brièveté de la note de DUBOIS, de reprendre et d'approfondir cette question du rôle possible des moisissures, dans le cas particulier de l'altération du cuivre. Pour cela, il nous a fallu étudier d'abord les produits de la corrosion chimique normale du cuivre.

Le cuivre occupe dans la classification des métaux une place particulière; son potentiel de dépôt qui est voisin de celui de l'hydrogène, le situe à la limite des métaux nobles et vulgaires, tandis que ses oxydes stables et ses complexes imparfaits, ainsi que ses conditions de corrosion, le rapprochent des métaux vulgaires.

A l'exception des métaux les plus nobles : or, platine, iridium, etc., tous les métaux abandonnés au contact de l'air humide se ternissent, on dit qu'il y a *corrosion* du métal. Cette altération peut être superficielle ou profonde, suivant que le produit qui se forme à la surface constitue une couche continue et imperméable, ou est, au contraire, poreuse. C'est ainsi que le fer abandonné à l'air humide se transformera totalement en rouille, alors que le zinc ne se recouvre que superficiellement d'hydrocarbonate.

Ces phénomènes de corrosion ont retenu depuis longtemps l'attention des chimistes, car leurs conséquences sont désastreuses; ils causent des pertes de métal considérables et limitent l'utilisation des métaux.

en modifiant leurs propriétés physiques ou chimiques. Aussi a-t-on cherché à définir les conditions réelles de la corrosion en uniformisant les méthodes d'étude.

Les points de vue habituellement envisagés par les chimistes dans l'étude de la corrosion sont les suivants :

1° Etude du mécanisme de corrosion proprement dit, sous l'influence de facteurs variables : temps, température ou pression.

2° Recherche des conditions pour lesquelles la corrosion est minima.

a) Influence de la pureté du métal : les impuretés, les substances étrangères ou les gaz occlus peuvent, en certains points, faciliter l'attaque.

b) Influence des traitements subis par le métal ; traitements physiques (écrouissage, tensions internes, degré de poli) ou chimiques (décapage, etc.).

3° Etude des moyens de protection de la surface métallique :

a) Par formation d'une patine continue.

b) Par revêtements à l'aide d'un métal plus noble : cuivrage, zincage, nickelage, chromage, etc.

c) Par revêtements non métalliques : peinture, graissage, émaillage.

Des travaux nombreux sur ces questions ont été faits dans le cas du cuivre, car ce métal en usage depuis l'âge du bronze, bien que peu altérable, aux basses températures, se recouvre habituellement au bout d'un temps plus ou moins long à l'air humide, d'une couche verdâtre appelée « vert de gris » et qui le plus souvent est constituée par du carbonate basique vert ou malachite. Cette patine peut se former à la surface des objets en cuivre soit à l'air, soit mieux encore dans le sol, sous l'action des eaux souterraines : dans ce cas, elle peut être constituée par de la malachite ou de l'azurite et parfois, en présence d'eau salée, par un chlorure basique appelé atacamite (M. BERTHELOT) (8); l'altération dans ce cas, n'est plus superficielle, mais profonde.

La patine est considérée comme facteur artistique, aussi ne faut-il pas nous étonner que l'on ait cherché à la provoquer ou à la reproduire par des traitements appropriés, pour la plupart, d'ailleurs, empiriques.

La connaissance des composés chimiques produits dans la corrosion du cuivre étant encore fort incomplète, il nous a paru intéressant, après avoir examiné l'hypothèse de R. DUBOIS, de déterminer quels sont les composés chimiques susceptibles de se former à la surface des objets en cuivre dans la corrosion profonde et quelles sont les conditions de formation des composés stables : malachite, azurite et cuprite.

Il est incontestable que les éléments de l'air interviennent pour provoquer cette altération : oxygène, gaz carbonique, ammoniac et vapeur d'eau sont certainement les agents de corrosion les plus actifs. Ces facteurs d'altération qui agissent dans l'air à l'état gazeux, manifestent leur activité en solution lorsqu'il s'agit d'objets enfouis ou de minerais de cuivre, mais dans ce cas, leur action est surajoutée à celle des sels solubles : sulfates, chlorures, nitrates, etc...

Nous avons successivement envisagé quels étaient les composés qui se formaient à la surface du cuivre pur (cuivre rouge) sous l'action de ces différents facteurs de corrosion, négligeant volontairement l'étude de la corrosion des bronzes qui, en ce qui concerne les composés formés, se ramène en grande partie à celle du cuivre pur. ELTCHANINOF (27).

Il nous a paru utile d'examiner préalablement, les divers composés du cuivre que nous pourrions rencontrer au cours de nos recherches, car si l'étude des oxydes de cuivre est aujourd'hui très avancée, il n'en est pas de même en ce qui concerne les carbonates et les complexes carbonatés du cuivre. En particulier, pour la malachite, nous nous sommes efforcé de compléter un travail antérieur (34 bis) qui nous avait conduit M. GUILLOT et nous-même à modifier la formule de la malachite. Nous croyons utile de résumer dès maintenant ce travail.

La malachite est un carbonate basique de cuivre naturel, auquel on attribue la formule $\text{CO}_2, 2 \text{OCu}, \text{OH}^2$ soit $\text{CO}_3\text{Cu}, (\text{OH}^2)\text{Cu}$ à la suite d'analyses anciennes de VAUQUELIN (72-73-74). Les procédés de reproduction par synthèse sont nombreux, mais pour la plupart, ce ne sont que des procédés de formation. Il en résulte que la plupart des auteurs n'ont obtenu que de petites quantités de malachite impure qu'ils n'ont pu identifier de façon certaine avec la malachite naturelle.

L'action des sels solubles de cuivre (chlorure, nitrate, sulfate, acétate) sur les carbonates alcalinoterreux (dolomie, craie, marbre, etc.), donne naissance lentement à froid et plus rapidement à chaud ou sous pression, à un carbonate basique vert analogue à la malachite. L'ébullition d'une solution de carbonate d'ammonium en présence d'oxyde cuivrique donne également un produit ressemblant à la malachite ; il se forme d'abord un carbonate cupriammoniacal qui se décompose à chaud en présence d'eau pour donner ensuite naissance au carbonate basique vert avec départ d'ammoniac. La décomposition par l'eau de tous les carbonates complexes du cuivre (cupripotassiques, cuprisodiques et cupriamminé) donne également le même carbonate basique vert.

A la suite des analyses qu'il avait effectuées sur ces carbonates verts de synthèse, GRÖGER (31) leur a attribué une formule légèrement distincte de celle de la malachite naturelle (une molécule d'eau supplé-

mentaire pour trois molécules de malachite naturelle). Ultérieurement, AUGER (2-3) a été conduit à une conclusion voisine (CO^2 , 2 OCu , 1,4 OH^2) et plus récemment, Mlle HÉMAR (36) a proposé CO^2 , 2 OCu , 1,5 OH^2 . Pour la résoudre, nous avons examiné si les méthodes de l'analyse cristalline permettaient d'admettre l'existence de deux composés différents. Pour cela, nous avons déterminé les spectres de diffraction aux rayons X (méthode de DEBYE et SCHERRER) d'un échantillon de malachite naturelle pur et bien cristallisé et de la malachite synthétique obtenue par les méthodes d'AUGER et de GRÖGER. La comparaison des diagrammes montre que les deux composés sont identiques. Il fallait donc rejeter comme inexacte l'une des deux formules.

Récemment, H. BRASSEUR (11) ayant montré que la maille cristalline de la malachite naturelle renfermait huit atomes de cuivre, avait conclu, sans discuter la formule précédemment adoptée, que la malachite naturelle contenait dans sa maille cristalline 4 molécules : CO^2 , 2 OCu , OH^2 . Cette formule polymérisée n'était pas plus compatible que la formule simple avec les résultats des analyses chimiques effectuées par GRÖGER, AUGER et Mlle HÉMAR. Nous avons donc été amené à proposer pour la malachite naturelle une formule s'accordant avec les analyses des malachites de synthèse, soit :



et conforme aux résultats de BRASSEUR, la symétrie du réseau n'étant pas modifiée par l'addition d'un OH^2 au centre de la maille.

Dans le présent travail, nous nous efforcerons de préciser et d'améliorer les méthodes d'obtention de la malachite de synthèse, en ne retenant que les modes de formation où elle constitue le seul composé résultant insoluble. Cela nous conduira à fixer un procédé de purification de la malachite par dissolution dans la solution saturée de carbonate d'ammonium, suivie d'un départ de CO^2 et d'ammoniac amenant une recristallisation de malachite très pure. Nous verrons que l'ensemble des résultats analytiques obtenus, tant sur ce produit purifié que sur les autres, confirme la formule antérieurement proposée par nous. D'autre part, nous procéderons à l'analyse d'un échantillon de malachite naturelle, qui se montrera compatible également avec cette formule.

Nous examinerons ensuite les conditions de formation et de préparation de l'azurite, en particulier en présence de malachite, sous des pressions variables de CO^2

Enfin, nous passerons rapidement en revue les préparations et propriétés des divers cupricarbonates alcalins, examinant plus en détail la cupricarboxydiammine, dont la décomposition dans des conditions bien déterminées nous fournit la malachite pure.

Nous donnons ci-dessous le plan de l'exposé de ce travail :

PREMIÈRE PARTIE : Méthodes analytiques utilisées.

DEUXIÈME PARTIE : Examen des conditions de formation et de stabilité des carbonates simples et des complexes carbonatés du cuivre.

I. *Carbonates basiques* : étude complémentaire de la malachite, étude de l'azurite.

II. *Complexes carbonatés* : cuprisodiques, cupripotassiques, cupriamminés.

TROISIÈME PARTIE : Étude des composés chimiques résultant de la corrosion du cuivre.

I. *Corrosion en présence de moisissures* : hypothèse d'une formation biologique de la malachite.

II. *Corrosion normale* :

a) action des sels solubles sur le cuivre.

b) influence des constituants de l'atmosphère et notamment celle de l'ammoniac et du gaz carbonique.

Le présent travail nous a été inspiré par M. Marcel GUILLOT, Docteur ès-sciences, Pharmacien de l'Hôpital Broussais. Qu'il soit assuré de notre entier dévouement et de notre sincère affection.

Nous sommes profondément reconnaissant à M. le Professeur P. LEBEAU pour l'intérêt bienveillant qu'il a pris à notre travail et les précieux conseils qu'il a bien voulu nous donner.

Nous exprimons nos sincères remerciements à M. le Professeur R. FABRE et à M. le Professeur Agrégé C. BEDEL, qui ont bien voulu accepter d'être membres du jury de cette thèse.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES ANALYTIQUES UTILISÉES

MÉTHODES ANALYTIQUES UTILISÉES

I. — Dosage du cuivre

La méthode employée est différente suivant que le composé à analyser donne ou ne donne pas, par calcination, d'autre résidu fixe que l'oxyde cuivrique.

1^{er} CAS : CARBONATE SIMPLE. — Malachite, azurite ou cupricarboxydiammine. Nous utilisons dans ce cas, la méthode gravimétrique : un poids connu de substance est introduit dans une capsule et porté progressivement au rouge vif. Le résidu obtenu constitué uniquement par de l'oxyde cuivrique est pesé. Du poids d'oxyde, on détermine la teneur en cuivre du composé.

2^e CAS : COMPLEXE CUPRI-ALCALIN. — La méthode précédente n'est pas applicable à l'analyse des complexes carbonatés cuprialcalins ; il est impossible d'apprécier la quantité de cuivre par simple calcination à l'air d'un poids connu de la substance. Le résidu de calcination étant constitué par un mélange d'oxyde cuivrique et de carbonate alcalin, on pourrait penser à se débarrasser du carbonate alcalin par lavage et filtration ; en réalité, il est impossible de séparer complètement le carbonate alcalin qui est adsorbé énergiquement par l'oxyde cuivrique. POULENC FERRAND (58).

Deux méthodes de dosage ont été alors utilisées :

a) *Méthode gravimétrique.* — Un poids connu du produit à analyser est dissous dans de l'eau distillée additionnée de 1 % d'acide sulfurique pur. La solution obtenue, portée à l'ébullition, est soumise à l'action prolongée d'un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure est recueilli, lavé, puis dissous dans l'acide nitrique à chaud ; le filtrat est conservé pour doser le métal alcalin, la solution de nitrate cuivrique obtenue est évaporée à sec au bain-marie et le résidu obtenu est calciné au rouge vif. Le poids d'oxyde restant permet de déterminer la teneur en cuivre du composé analysé.

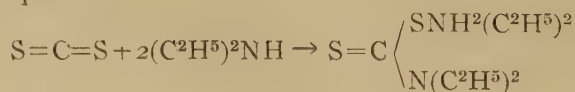
b) *Méthode volumétrique.* — Cette méthode a été utilisée lorsque nous désirions seulement déterminer la teneur en cuivre du complexe : elle consiste à précipiter le cuivre en solution à l'état d'iodure cuivreux insoluble, par une solution d'iodure de potassium, et à évaluer l'iode libéré par une solution titrée d'hyposulfite de sodium, chaque atome de cuivre libérant un atome d'iode.

Un poids déterminé du complexe est dissous comme précédemment dans 100 cm³ d'eau distillée acidulée avec 1 à 2 cm³ d'acide sulfurique pur, la solution obtenue est additionnée d'un excès d'iodure de potassium (15 cm³ d'une solution à 20 %). La liqueur brune obtenue est titrée au moyen d'une solution d'hyposulfite de sodium, elle-même titrée à l'aide d'un fragment de cuivre pur de poids connu. Avant la décoloration complète de la liqueur, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon pour mieux apprécier le terme final de la réaction.

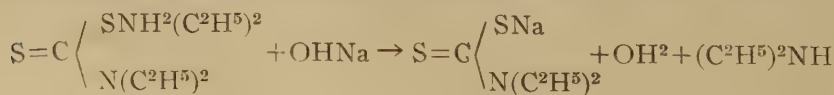
3° CAS : MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE PERMETTANT DE DOSER LES TRACES DE CUIVRE EN SOLUTION. — Dans la troisième partie, nous étudierons le rôle de différents réactifs dans la corrosion du cuivre métallique. La quantité du métal dissoute par la solution corrosive est toujours très faible, aussi les méthodes précédentes n'étant plus applicables avec précision, nous avons dû recourir à des techniques colorimétriques.

La méthode basée sur la précipitation du cuivre à l'état de ferrocyanure cuivrique s'est révélée à l'usage d'un emploi délicat, nous avons donc eu recours à une technique basée sur l'obtention d'un composé défini de couleur intense fourni par le diéthylthiosulfocarbamate de sodium avec les composés cuivriques en milieu alcalin (formation de thiosulfocarbamate de cuivre non électrolyte ayant la structure d'une ammine décrit par DELÉPINE (21-22), complexe insoluble dans l'eau, très soluble dans le chloroforme).

Préparation du réactif. — 1 cm³ de sulfure de carbone officinal est introduit dans un flacon de 125 cm³. On ajoute, goutte à goutte, la moitié de la quantité théorique de diéthylamine nécessaire pour satisfaire à l'équation :



La réaction est vive et il est bon de refroidir le flacon où l'on opère par immersion dans l'eau froide. On ajoute ensuite la lessive de soude.



on complète à 125 cm³ avec de l'eau distillée et l'on filtre sur filtre mouillé pour éliminer l'excès de S²C.

Solution étalon. — La solution de cuivre étalon que nous avons utilisée dans tous nos dosages, était une solution de sulfate de cuivre SO⁴Cu, 5OH² à 0 gr. 10 par litre (soit 25 milligrammes de cuivre métallique par litre) obtenue par dilution d'une solution de sulfate de cuivre à 1 gr. ‰ au moment du besoin.

Technique de dosage. — Dans un premier tube à essai, on introduit 10 cm³ de la solution étalon; dans un deuxième tube, on place 10 cm³ de la solution dont on veut déterminer la teneur en cuivre. Dans chaque tube, on ajoute 1 cm³ de solution de carbonate neutre de sodium sec à 10 %, puis 1 cm³ du réactif sulfocarbamique. On voit immédiatement se produire une coloration intense brun verdâtre.

Le composé cuivrique obtenu est alors enlevé à sa solution aqueuse par addition de cinq centimètres cubes de chloroforme pur. A l'aide d'une ampoule à décantation, on sépare le chloroforme et l'on compare les deux teintes obtenues au colorimètre de DUBOSQ. Par une règle de trois, on détermine alors la teneur en cuivre de la solution à doser et l'on rapporte au litre. La teinte brun jaunâtre est encore sensible pour des teneurs en cuivre voisines de un milligramme par litre.

2. — Dosage de l'anhydride carbonique

La méthode employée est différente suivant que le composé analysé est un carbonate simple ou, au contraire, un complexe.

A. — CARBONATE SIMPLE. — Le composé ne contient, en plus de l'anhydride carbonique, que du cuivre et de l'eau. Un courant d'air produit par un gazomètre à eau, séché par passage sur de la ponce sulfurique et débarrassé de gaz carbonique par passage sur de la potasse fondue, arrive dans un tube à combustion où l'on a placé une nacelle contenant un poids connu de la substance à analyser. On porte progressivement le produit à une température de 500 à 600° que l'on maintient pendant une demi-heure. Les gaz entraînés sont recueillis à la sortie du tube à combustion dans quatre tubes préalablement tarés, le premier contenant de la ponce sulfurique; le deuxième tube genre Liebig, de l'acide sulfurique pur; le troisième, identique au second, de la lessive de potasse; le quatrième, de la potasse en plaques. L'augmentation de poids des tubes à potasse permet de déterminer la teneur en anhydride carbonique de la prise d'essai.

B. — CARBONATE COMPLEXE. — Si le composé analysé contient dans sa molécule un métal alcalin à côté du cuivre, la méthode précé-

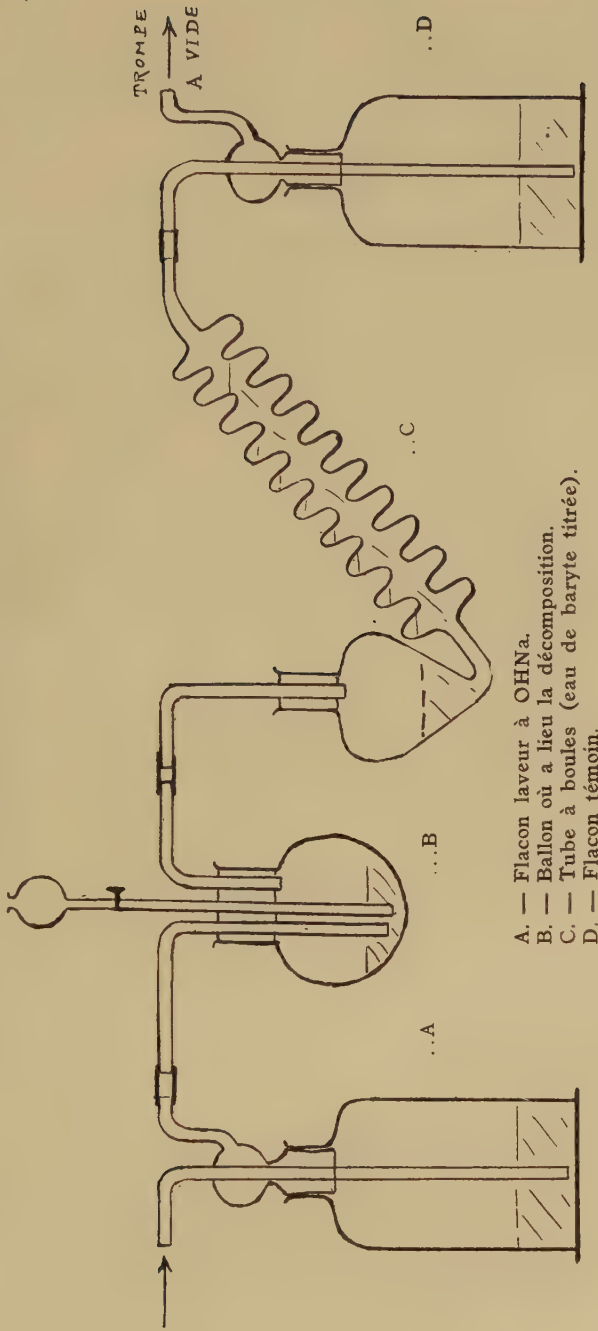
dente n'est plus applicable, car les carbonates alcalins ne sont pas décomposés à la température de 600°. Avec la méthode précédente, l'augmentation de poids des tubes 3 et 4 ne donnera que la quantité d'anhydride carbonique non combinée au métal alcalin. Le résidu contenu dans la nacelle est constitué par un mélange d'oxyde cuivrique et de carbonate alcalin.

Pour évaluer l'anhydride carbonique total, nous devons donc recourir à une autre méthode. Les composés cuivriques étant très solubles dans l'ammoniaque, nous avons essayé de leur appliquer la technique suivante : une prise d'essai pesée, dissoute dans un volume connu d'ammoniaque officinale, la solution obtenue est portée à l'ébullition et l'on ajoute, goutte à goutte, une solution de chlorure de baryum à 10 % de façon à en mettre un excès; l'ion $\text{CO}_3^{=}$ est précipité à l'état de carbonate de baryum. On laisse reposer. Le précipité qui s'est rassemblé au fond du vase est recueilli sur un filtre en verre fritté, lavé à l'eau distillée bouillie et séché à l'étuve. A l'usage, cette méthode s'est révélée inapplicable, car l'ammoniaque officinale est toujours carbonatée. En utilisant de l'ammoniaque privée de carbonate par contact prolongé avec de la baryte, nous n'avons pas pu obtenir des résultats satisfaisants, car l'ammoniaque absorbe très rapidement le gaz carbonique atmosphérique. Avec cette technique, nos résultats étaient entachés d'une erreur par excès supérieure à 1 % et pouvant atteindre 4 %.

Nous avons donc été contraint d'utiliser la méthode préconisée par Mme POULENC-FERRAND (58) : décomposition du carbonate par un acide et absorption du gaz carbonique dégagé par de l'eau de baryte titrée. Dans un petit ballon, muni d'un bouchon à trois tubulures, on place un poids déterminé de la substance à analyser, que l'on recouvre de quelques cm^3 d'eau distillée bouillie; la première tubulure laisse passer la tige d'un entonnoir à robinet qui plonge dans l'eau du ballon. Par la deuxième tubulure arrive un courant d'air privé de gaz carbonique par passage dans deux barboteurs à lessive de soude, la troisième est reliée à un tube à boules genre Mayer contenant de l'eau de baryte titrée, à la sortie duquel se trouve un flacon témoin à eau de baryte — le tout en relation avec une trompe à vide. Nous avons employé pour décomposer le carbonate, l'acide sulfurique et l'eau de baryte était titrée à l'aide d'une solution normale d'acide oxalique, en présence de phtaléine du phénol. Par cette méthode, l'erreur est comprise entre 0,5 et 1 %.

Cette méthode est loin d'être parfaite — l'absorption du gaz carbonique n'est complète que si le gaz passe bulle à bulle dans le tube à boules; d'autre part, au moment du titrage, il convient d'opérer rapi-

Dosage de l'anhydride carbonique



- A. — Flacon laveur à OHNa .
B. — Ballon où a lieu la décomposition.
C. — Tube à boules (eau de baryte titrée).
D. — Flacon témoin.

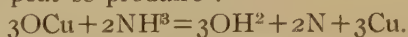
dement pour éviter le contact avec l'atmosphère, ce qui pourrait amener des erreurs par excès.

Dans l'étude des complexes, nous avons pu obtenir ainsi, par deux méthodes, d'une part le gaz carbonique total, d'autre part le taux de CO^2 non combiné à l'alcalin.

3. — Dosage de l'eau.

Si le produit contient de l'eau, elle est dosée en même temps que l'anhydride carbonique (première méthode indiquée ci-dessus pour CO^2). L'augmentation de poids des tubes à acide sulfurique donne la quantité d'eau contenue dans la prise d'essai du composé analysé.

Cette méthode n'est plus applicable aux complexes cupriamminés. En effet, sous l'action de la chaleur une réduction de l'oxyde cuivrique par l'ammoniaque peut se produire :



et des composés anhydres peuvent donner une production abondante d'eau. Dans ce cas, nous avons utilisé la méthode de dosage de l'eau dans les pétroles — entraînement de la vapeur d'eau par la vapeur d'un composé organique non miscible, tel que le xylène ou le toluène. Une mise au point de cette méthode a été faite récemment par LEYMARIE (44). L'appareil que nous avons employé était identique à celui décrit par cet auteur à une petite modification près. Nous préférons utiliser un tube gradué dont l'extrémité est ouverte et obturée pendant l'opération à l'aide d'un caoutchouc et d'une pince de Mohr.

Nous avons pu, par cette méthode, mettre en évidence l'absence d'eau dans la cupricarboxyammine, comme nous verrons plus loin.

4. — Dosage du métal alcalin dans les cupricarbonates alcalins

Nous avons exposé ci-dessus le dosage du cuivre dans les complexes. Dans la méthode gravimétrique, après précipitation du métal à l'état de sulfure et filtration, il nous reste une solution contenant le métal alcalin à l'état de sulfate. Cette solution est évaporée à sec dans une capsule de platine tarée. Le résidu constitué par du sulfate alcalin est porté au rouge et pesé.

5. — Dosage de l'ammoniac dans les complexes amminés.

Nous avons utilisé les deux méthodes couramment employées : la *méthode de SCHLOESING* à la cloche et la *méthode par distillation*. Ces deux méthodes sont fréquemment utilisées dans les laboratoires et nous ne croyons pas nécessaire d'exposer ici en détail leur technique.

DEUXIÈME PARTIE

**ÉTUDE DES CARBONATES BASIQUES
ET DES COMPLEXES CARBONATÉS DU CUIVRE**

ÉTUDE DES CARBONATES BASIQUES ET DES COMPLEXES CARBONATÉS DU CUIVRE

Les carbonates de cuivre actuellement connus peuvent être divisés en deux groupes :

1° *Les carbonates simples de cuivre*, qui sont des sels cuivriques de l'acide carbonique, plus ou moins hydratés. Les carbonates cuivreux (13) n'ont jamais été obtenus avec certitude. On peut d'ailleurs considérer dans le groupe des carbonates cuivriques, d'une part les *carbonates naturels* comprenant la malachite et l'azurite et, d'autre part, les *carbonates bleus, verts ou noirs obtenus par synthèse*. Ce sont tous des *carbonates basiques* et le carbonate neutre CO_3Cu décrit par BENRATH et ESSERS (5) ne paraît pas, jusqu'ici, avoir d'existence véritable.

2° *Les carbonates de cuivre complexes* qui contiennent dans leur molécule, à côté de l'ion $\text{CO}_3=$, du cuivre et de l'eau, un ion alcalin : sodium, potassium ou ammonium et éventuellement de l'ammoniaque ou des ammines. Tous ces sels sont des complexes *imparfaits* et pour quelques-uns on ne peut guère admettre qu'une formule de sel double.

Au contact de l'eau pure, ils se décomposent pour donner de la malachite — le carbonate alcalin passant en solution dans l'eau.

Nous allons passer en revue ceux de ces composés que nous avons pu préparer à l'état de pureté. La plupart d'entre eux avaient déjà été décrits par les auteurs antérieurs. Nous nous sommes alors attaché seulement à préciser leurs conditions de formation et éventuellement leur formule chimique.

1° Carbonates de cuivre basiques naturels et synthétiques ;

2° Cupricarbonates complexes.

CHAPITRE PREMIER

CARBONATES BASIQUES DE CUIVRE

Il existe dans la nature trois carbonates de cuivre : LACROIX (42) :

La mysorine,

La malachite, ou carbonate basique vert,

L'azurite ou carbonate basique bleu.

La mysorine, qui est un minéral fort rare, est considérée par la plupart des minéralogistes comme une malachite renfermant moins d'eau que le carbonate basique vert naturel. Laissant volontairement de côté ce carbonate, de même que *l'aurichalcite* (carbonate cuprozincique), nous n'étudierons que la malachite et l'azurite.

A. — **Malachite.**

La malachite naturelle provient de l'oxydation superficielle des minerais sulfurés cuprifères. Elle se présente en masses fibreuses de couleur vert émeraude, ou en prismes monocliniques; mais la forme la plus caractéristique est constituée par des aiguilles radiées à l'éclat soyeux et en masses concrétionnées mamelonnées. Les revêtements qui constituent la patine des bronzes antiques et les enduits de « vert de gris » produits par l'oxydation à l'air atmosphérique des objets en cuivre ont été généralement considérés comme formés de malachite.

Dans notre introduction, nous avons examiné un travail antérieur qui avait amené M. GUILLOT et nous-même à admettre l'identité des malachites naturelle et synthétique et à proposer pour ce composé la formule : $4\text{CO}_2, 8\text{OCu}, 5\text{OH}^2$ (34 bis).

Nous essayons ci-dessous de préciser et d'améliorer la préparation de la malachite et de voir si les analyses du composé purifié sont en accord avec la formule proposée.

PRÉPARATION DE LA MALACHITE

Deux procédés de préparation ont retenu notre attention :

1° Action des sels cuivriques solubles (sulfate ou nitrate) sur les carbonates alcalins, neutres ou acides;

2° Décomposition du carbonate de cupridiammine.

I. — Action des sels cuivriques sur les solutions de carbonates alcalins.

Nous avons employé ce procédé pour obtenir des quantités appréciables de malachite. Nous avons volontairement négligé l'étude du composé amorphe qui précipite dès qu'on verse la solution cuivrique dans la solution de carbonate alcalin. Au contact de la liqueur-mère, ce composé amorphe se transforme ensuite lentement en carbonate basique vert. On peut suivre facilement la transformation, car le précipité primitif de teinte « bleuâtre » ou « bleu verdâtre » passe peu à peu au vert franc.

Deux cas sont à envisager :

- a) Emploi de carbonate neutre de potassium ou de sodium ;
- b) Emploi de bicarbonates.

Dans les deux cas, nous versons la solution de sulfate de cuivre dans la solution de carbonate. Si nous versons la solution de carbonate dans celle de sulfate, la malachite serait mélangée de sulfate basique de cuivre.

Avec les carbonates neutres, on doit toujours opérer à froid. On prend des solutions froides de sulfate de cuivre et de carbonate neutre de sodium de même concentration et on les mélange à parties égales. On obtient un précipité bleu clair amorphe et la liqueur surnageante est incolore. Abandonné à la température du laboratoire, le précipité bleu se tasse et ne tarde pas à prendre une teinte verte caractéristique de la malachite. Si on opère à chaud, on peut également obtenir de la malachite, mais il faut éviter de prolonger le chauffage après que le précipité bleu s'est transformé en carbonate basique vert, car il ne tarde pas à se transformer en un carbonate noir mal défini ou en oxyde cuivrique. FIELD (28 bis), HÉMAR (35).

Avec les bicarbonates, on peut opérer soit à froid, soit à chaud. Avec le bicarbonate de sodium, il peut se former transitoirement le sel complexe cristallisé $(\text{CO}_3)_2\text{CuNa}_2 \cdot 3\text{OH}_2$, mais il ne tarde pas à se décomposer au contact de son eau-mère pour donner de la malachite. Avec le bicarbonate de potassium, il y a production intermédiaire d'un complexe cristallisé dit « sel de Gröger », mais ce sel n'est stable que si l'on opère en présence d'un excès de bicarbonate. Si d'ailleurs on ne sépare pas ce complexe de la solution dans laquelle il a pris naissance, il se transforme à la longue en malachite. Dans tous les cas, c'est donc la malachite qui est le terme final de la réaction à froid.

Avec les bicarbonates, on peut opérer à chaud, comme le conseille

HEPBURN (37). On ajoute à une solution de bicarbonate de sodium fraîchement préparée une solution saturée de sulfate de cuivre peu à peu et en agitant après chaque addition, le précipité formé se redissout d'abord par agitation et quand la redissolution n'a plus lieu, on ajoute une quantité de solution de sulfate de cuivre égale à celle qui a été nécessaire pour amener la précipitation. On porte au bain-marie bouillant. La solution supérieure, qui était franchement colorée en bleu, se décolore peu à peu et le précipité amorphe se transforme en malachite qui se dépose sur la surface du verre en une pellicule adhérente de teinte verte, on arrête l'opération lorsque l'eau-mère est devenue complètement incolore. La malachite adhère fortement aux parois du récipient et, pour la détacher, on remplace la solution par de l'eau distillée que l'on porte à l'ébullition.

Pour GRÖGER, le précipité bleu pâle amorphe qui se produit intermédiairement ne serait pas identique à celui qu'on obtient avec les carbonates neutres. La malachite obtenue serait néanmoins, comme dans le cas du carbonate neutre, différente de la malachite naturelle et répondrait à la formule : 3CO^2 , 6OCu , 4OH^2 .

II. — Préparation de la malachite à partir du carbonate de cupridiammine.

Cette préparation à partir des carbonates alcalins permet d'obtenir facilement de grandes quantités de malachite, mais malgré les lavages répétés, le produit obtenu est toujours souillé par des traces de carbonate alcalin, dont il est à peu près impossible de le débarrasser. C'est sans doute la raison du désaccord entre les formules adoptées par les auteurs cités plus haut.

Par hydrolyse des cupricarbonates alcalins, on obtient également de la malachite, mais toujours souillée de carbonate alcalin.

Pour éliminer les traces de CO^3Na^2 contenues dans la malachite de synthèse, on ne peut songer à la purifier par dissolution et recristallisation puisqu'elle est insoluble dans tous les solvants connus. On peut cependant obtenir le même résultat, en la dissolvant dans une solution concentrée de carbonate d'ammonium et en isolant la cupricarboxydiammine $\left[\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{CO}^3 \\ (\text{NH}^3)^2 \end{smallmatrix} \right]$ cristallisée qui, mise ensuite en contact à froid avec l'eau, se transforme quantitativement en malachite pure (exempte de carbonates alcalins).

a) Préparation de la cupricarboxydiammine (I). — On dissout la

(I) Pour l'étude détaillée de cette cupridiammine, voir plus loin p. 47.

malachite dans une solution concentrée de sesquicarbonate d'ammonium officinal, on filtre et on précipite le liquide filtré par un grand excès d'alcool à 95°. Le composé obtenu est bien cristallisé et assez stable à l'air sec, si on le prive des traces d'ammoniaque qui peuvent être interposées.

b) *Hydrolyse*. — Dès que les cristaux violets sont mis au contact de l'eau, ils s'hydrolysent : la solution surnageante se colore d'abord en bleu, puis se décolore peu à peu avec production d'un composé amorphe se transformant lentement en malachite.

Cette hydrolyse, lente à froid, est terminée en quelques minutes, si l'on opère à chaud vers 80°, au bain-marie. La malachite obtenue se dépose en croûtes cristallines sur les parois du vase.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

Ayant préparé synthétiquement la malachite de deux façons différentes, nous avons procédé à son analyse chimique en utilisant les méthodes analytiques indiquées au début de ce travail. Pour quelques échantillons, nous avons procédé à l'analyse complète; pour un certain nombre, nous nous sommes contenté de déterminer la teneur en oxyde cuivrique.

Nous avons ainsi obtenu pour deux échantillons de malachite provenant de la décomposition de la cupricarboxydiammine les résultats suivants :

1 ^{re} prise d'essai	2 ^e prise d'essai	Calculé pour :		
		(1) CO ² , 2 OCu, OH ²	(2) 3 CO ² , 6 OCu, 4 OH ²	(3) 4 CO ² , 8 OCu, 5 OH ²
0,54575	0,5085			
CO ² % : 0,106 = 19,56	0,101 = 19,86	19,90	19,38	19,51
OCu % : 0,382 = 69,99	0,357 = 70,15	71,94	70,04	70,50
OH ² % : 0,059 = 10,81	0,054 = 10,61	8,14	10,57	9,99

Ces résultats s'accordent plutôt avec la formule de GRÖGER (2) qu'avec celle qu'on attribue à la malachite naturelle (1), mais ils sont également compatibles avec la formule (3), laquelle est en accord avec la structure de la maille cristalline.

Par calcination simple et pesée du résidu d'oxyde cuivrique, nous avons trouvé les résultats suivants :

ANALYSE DES DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE MALACHITE

Mode de préparation	Prise d'essai	OCu trouvé	OCu %	Malachite naturelle OCu 71,95 %	Erreurs pour Malachite F. Gröger OCu : 70,04 %	Malachite $4 \text{ CO}_3, 8 \text{ OCu},$ 5 OH^2 (formule proposée)
Décomposition du carbonate de cupri- diammine par l'eau	I... 0,1835	0,1293	70,43	— 2,1	+ 0,5	— 0,1
	II... 0,1060	0,0732	69,41	— 3,6	— 0,9	— 1,5
	III... 0,0943	0,0660	70,02	— 2,7	— 0,02	— 0,7
	IV... 0,1830	0,1283	70,08	— 2,6	+ 0,05	— 0,6
	V... 0,1163	0,0815	70,10	— 2,6	+ 0,02	— 0,6
So ⁴ Cu N sur CO ³ Na ² N à froid	I... 0,4870	0,3435	70,53	— 2,0	+ 0,7	+ 0,0
So ⁴ Cu N sur CO ³ K ² N à froid	I... 0,2085	0,1465	70,26	— 2,3	+ 0,3	— 0,36
So ⁴ Cu N sur CO ³ KH sol. sat. à froid	I... 0,1007	0,0710	70,47	— 2,0	+ 0,6	— 0,0
So ⁴ Cu N sur CO ³ NaH sol. sat. à froid	I... 0,330	0,2305	69,84	— 3,0	— 0,3	— 0,96
	II... 0,178	0,1250	70,22	— 2,4	+ 0,27	— 0,4
So ⁴ Cu N sur CO ³ NaH sat. à chaud	I... 0,1598	0,1115	69,79	— 3,0	— 0,3	— 2,4
	II... 0,3960	0,2790	70,45	— 2,1	+ 0,57	— 0,01
So ⁴ Cu N sur CO ³ KH sat. à chaud	I... 0,1013	0,0715	70,61	— 1,8	+ 0,80	+ 0,01
Décomposition du sel de Gröger	I... 0,1607	0,1132	70,45	— 2,1	+ 0,57	— 0,01
	II... 0,0965	0,0675	69,95	— 2,8	— 0,1	— 2,0
Décomposition par l'eau de (CO ³) ² CuNa ² , 3OH ²	I... 0,1073	0,0755	70,39	— 2,2	+ 0,5	— 0,02
	II... 0,1295	0,0912	70,46	— 2,1	+ 0,5	— 0,01
	III... 0,1650	0,1150	69,70	— 3,2	— 0,4	— 2,5
	IV... 0,1550	0,1082	69,83	— 3,0	— 0,3	— 2,3
Hydrolyse du complexe cupri- potassique vert	I... 0,2717	0,1920	70,65	— 1,8	+ 0,8	+ 0,02
	II... 0,2250	0,1585	70,44	— 2,1	+ 0,5	— 0,01

L'examen de ces résultats montre que la formule attribuée à la malachite naturelle ne convient pas pour la malachite synthétique, les erreurs étant toutes par défaut et variant de 1,8 à 3,6. La formule de GRÖGER : 3 molécules de malachite retenant une molécule d'eau supplémentaire, semble plus satisfaisante, mais ne s'accordant pas avec la structure cristalline qui comporte 8 atomes de cuivre, il est rationnel d'attribuer à la malachite de synthèse la formule :



La formule : $\text{CO}^2, 2\text{OCu}, \text{CH}^2$, qui a été attribuée à la malachite naturelle, en ferait un composé différent de la malachite synthétique. Or, nous avons vu que les diagrammes des deux produits aux rayons X étaient identiques ; par conséquent, il nous a semblé utile d'examiner les travaux antérieurs ayant amené à attribuer cette formule au composé naturel. LACROIX (42) donne comme résultats d'analyse d'un échantillon naturel les chiffres de VAUQUELIN que nous transcrivons ci-dessous :

$\text{CO}^2 \%$: 21,25 $\text{OCu} \%$: 70,10 $\text{OH}^2 \%$: 8,75

Nous n'avons pas relevé, dans la bibliographie, d'autres travaux se rapportant à la composition centésimale de ce minéral. Nous avons alors procédé à la détermination de la teneur en oxyde cuivrique de l'échantillon naturel qui avait été soumis aux rayons X. Nous avons trouvé :

$\text{OCu} \%$: 70,89 71,11 70,94

Ces résultats sont loin d'être satisfaisants pour $\text{CO}^2, 2\text{OCu}, \text{OH}^2$ (où $\text{OCu} \% = 71,95$).

Enfin, nous avons vérifié que la malachite synthétique ne se déshydratait pas plus aisément que la malachite naturelle : un échantillon de malachite synthétique peut rester plusieurs semaines sur le vide sulfurique sans perte de poids appréciable, un autre échantillon chauffé à l'étuve à 100° pendant le même temps n'a pas varié de poids.

Les diagrammes de diffraction des poudres cristallines étant identiques d'une part, et les résultats des analyses étant satisfaisants pour $4\text{CO}^3, 8\text{OCu}, 5\text{OH}^2$, aussi bien pour la malachite de synthèse que pour le carbonate naturel, nous croyons pouvoir conclure :

1° que la malachite artificielle est identique à la malachite naturelle (le terme de « malachite hydratée » doit donc être abandonné) ;

2° Que la formule de la malachite est :



ASPECT DES CRISTAUX DE MALACHITE

La malachite obtenue dans toutes les opérations précédentes se dépose au fond des vases en formant une pellicule de teinte verte qui est,

en général, adhérente aux parois ; il est très difficile de parvenir à l'en détacher, le meilleur procédé consiste à remplacer la solution-mère par de l'eau distillée et à porter à l'ébullition. Lorsque les cristaux sont séparés à l'aide d'un agitateur, on constate que la partie qui adhérait à la paroi est absolument lisse et qu'elle présente tout à fait l'aspect d'un minéral poli ; l'autre face est, au contraire, rugueuse et au microscope, se montre mamelonnée, chaque mamelon étant constitué par un sphéro-cristal rayonnant à partir d'un point central. Examinés en lumière polarisée, ces sphérocristaux présentent le phénomène de la croix noire, cet aspect caractéristique en rognons peut servir à identifier la malachite ; toutefois, il y a lieu de faire remarquer la facilité avec laquelle les sels basiques de cuivre cristallisent en sphéro-cristaux. D'autre part, la malachite présente des aspects différents, suivant la composition du milieu dans lequel elle a pris naissance (Cf. 3^e partie).

Parfois, il arrive qu'après un temps très long et au contact de la solution-mère les sphéro-cristaux se recouvrent de petites aiguilles cristallines qui adhèrent à leur surface et qui apparaissent très biréfringentes quand on les examine au microscope polarisant.

ALTÉRATION DE LA MALACHITE

La malachite est considérée comme le carbonate basique de cuivre le plus stable à l'air à la température ordinaire. Comme elle constitue la matière première servant à la préparation des carbonates complexes dans des milieux chimiques divers, nous nous sommes demandé quelles étaient ses conditions de stabilité vis-à-vis des réactifs utilisés.

Dans une série d'expériences, nous avons étudié la stabilité au contact des solutions de carbonates alcalins. On introduit dans des tubes à essais des quantités identiques (1 gr.) et on les met en contact avec des solutions de carbonates alcalins dont la concentration varie de N/100 jusqu'à la saturation à froid.

A la température du laboratoire (10 à 20 degrés), après un contact de dix-huit mois, nous n'avons observé aucun changement appréciable, la malachite a conservé son aspect et sa teinte caractéristiques, la solution surnageante s'est légèrement colorée en bleu par suite de la solubilité de la malachite dans les solutions alcalines.

Au contraire, à 100° la malachite n'est stable que dans l'eau distillée. Une série de tubes contenant un gramme de malachite et des quantités égales de solutions de carbonates alcalins dont la concentration en carbonate croit de N/100 à 2 N sont plongés dans un bain-marie bouillant. On constate que l'altération de la malachite est d'autant plus rapide que la concentration de la solution en carbonate alcalin est plus grande ; il y a production de carbonate noir. La solution

surnaissante est incolore aux concentrations faibles, mais à des concentrations $> N$, une partie de la malachite se dissout en donnant une solution bleue intense; l'intensité de la coloration est proportionnelle à la concentration en carbonate alcalin. Ceci est d'ailleurs réalisé dans la préparation des cupricarbonates complexes, l'opération en présence de bicarbonate ayant uniquement pour but d'éviter la production d'oxyde cuivrique.

B. — Azurite.

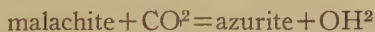
L'azurite est un carbonate basique de cuivre, qui, comme son nom l'indique, est de couleur bleue. On la désigne quelquefois sous le terme de *Chessylite*, car elle a été découverte dans le gisement de Chessy (Bouches-du-Rhône). Elle répond à la formule : $2CO^3Cu$. $Cu(OH)^2$ ou $2CO^2$, $3OCu$, OH^2 .

A l'état naturel elle provient, comme la malachite, de l'oxydation superficielle des minerais sulfurés cuprifères, elle est très rarement pure et est presque toujours mélangée de malachite; elle se présente en masses compactes ou terreuses de couleur bleue ou en cristaux monocliniques très biréfringents.

ORIGINE DE L'AZURITE

Son origine a été fort discutée car elle est toujours accompagnée dans ses gisements par de la malachite; on tend à admettre que la malachite s'est formée aux dépens de l'azurite.

Pour WIBEL (75), l'azurite se formerait à partir de la malachite par perte d'eau et addition de gaz carbonique, en présence de gaz carbonique sous pression et d'un agent déshydratant. Pour AUGER (2), l'équation :



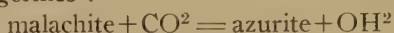
peut être envisagée comme *renversible*. Si on admet que l'azurite se transforme en malachite, l'azurite prendra donc vraisemblablement naissance par action des eaux alcalino-gazeuses sur les minerais de cuivre, tandis que la transformation en malachite se produirait lorsque la pression du gaz carbonique deviendrait insuffisante pour enrayer la dissociation.

PRÉPARATION DE L'AZURITE

De nombreux auteurs ont essayé de réaliser expérimentalement l'évolution du système soit vers la malachite, soit vers l'azurite. DEBRAY (20) laisse en contact prolongé à la température ordinaire, une solution de nitrate cuivrique et des morceaux de craie, en tube scellé. AUGER, au cours d'une étude détaillée des carbonates basiques de cuivre (2) donne un procédé de préparation relativement simple qui montre que l'azurite

ne se produit dans les conditions habituelles de température et de pression qu'en présence de germes amorçant la formation du carbonate bleu.

Il introduit une solution concentrée de bicarbonate et de carbonate de sodium dans un flacon en verre épais et ajoute du sulfate de cuivre en présence d'un fragment d'azurite; il constate que le précipité bleu, d'apparence amorphe, qui se forme primitivement, se tasse en bleuissant. Il ajoute le sulfate de cuivre peu à peu et après chaque addition bouche solidement le flacon de façon à maintenir une faible pression gazeuse. De cette expérience, AUGER conclut que, en présence de certains germes :



et que le sens dépend de la pression de CO^2 .

Nous avons essayé de reproduire l'expérience d'AUGER en prenant une solution concentrée contenant, par litre, 80 gr. de bicarbonate de sodium et 106 gr. de carbonate de sodium sec. Dans ce cas, nous avons obtenu d'abord un précipité très fin, bleuâtre, qui s'est transformé en carbonate double de cuivre et de sodium hydraté et la transformation en azurite s'est révélée tellement lente, qu'après dix-huit mois le sel double prédomine encore. Nous avons alors modifié légèrement la technique d'AUGER en nous basant sur ce fait que lorsqu'on obtient la malachite à partir d'une solution saturée de bicarbonate de sodium, il se forme transitoirement le sel double $(\text{CO}^3)^2\text{Cu Na}^2, 3\text{OH}^2$, mais qu'il se décompose rapidement dans son eau-mère.

Dans un flacon de verre épais, bouchant à l'émeri, d'une capacité de 125 cm³, on introduit :

Solution saturée de CO^3NaH (saturée à 15 degrés) : 100 cm³.

Solution de sulfate de cuivre à 5 OH² à 249,5 % : 5 cm³.

Azurite : traces (1 à 2 cgr.).

On bouche immédiatement, en ayant soin d'assujettir solidement le bouchon. On abandonne alors quelques jours au repos à la température du laboratoire (15 à 20 degrés). Le dégagement de gaz carbonique résultant de l'action du sulfate de cuivre sur le bicarbonate crée une légère pression et l'on constate que le précipité primitif d'abord bleuâtre et d'apparence amorphe diminue de volume et prend une teinte bleu foncé, la solution surnageante devenant complètement incolore.

Le produit recueilli, lavé et séché, est examiné au microscope. Il est bien cristallisé et entre nicols croisés, apparaît très biréfringent. La comparaison du diagramme de DEBYE et SCHERRER avec celui de l'azurite naturelle montre qu'ils sont identiques. Enfin, l'analyse nous a donné les chiffres suivants :

OCu par calcination : 68.73 %.

Analyse complète à la grille à combustion :

OCu 69,26 %, CO² 24,71 %, OH², 5,88 %.

La théorie pour 2 CO³Cu Cu (OH)² donne :

OCu % : 69,23, CO² % : 25,54, OH² % : 5,22.

Nous avons obtenu un résultat analogue en prenant le bicarbonate de potassium à la place du bicarbonate de sodium, nous avons observé la formation transitoire du sel complexe bleu clair dit « sel de Gröger », mais au contact de l'azurite, il s'est rapidement transformé en carbonate basique bleu.

Tout le sulfate de cuivre mis en jeu entre en réaction ; à la fin de l'expérience, la solution est complètement incolore et le cuivre dosé par la méthode colorimétrique au thiosulfocarbamate de diéthylamine nous a donné un chiffre voisin de 15 milligr. par litre.

L'azurite ne s'altère pas au contact de l'eau distillée pure, même à chaud. Après 20 minutes de chauffage à 110° à l'autoclave, un échantillon d'azurite n'était pas altéré ; mais les solutions alcalines l'altèrent rapidement : un échantillon d'azurite au contact d'une solution de carbonate neutre de potassium à 2 % se transforme en quelques minutes en carbonate noir à la température du bain-marie bouillant. C'est d'ailleurs à partir du carbonate bibasique que H. DEVILLE préparait le carbonate noir auquel il attribuait la formule CO², 8OCu, composé qui, en réalité, n'est pas défini. HÉMAR (35).

Y a-t-il *réversibilité* sous pression de CO² entre les réactions de formation de la malachite et de l'azurite, comme l'admet AUGER (2-3) ou bien ces deux carbonates *sont-ils tous deux stables* à la température ordinaire quelle que soit la pression de CO². Il est difficile de répondre à ces questions dans l'état actuel de nos connaissances.

La plupart des auteurs qui nous ont précédé ont signalé que les solutions de sels cuivriques au contact des carbonates naturels (craie, marbre, dolomie) provoquaient à la surface de ces composés la formation de malachite, et qu'après un contact de plusieurs années, il apparaissait de petits cristaux d'azurite. Dans ces conditions, des deux carbonates cuivriques l'un serait plus stable que l'autre à la température ordinaire et la transformation serait tellement lente que dans la plupart des expériences, elle passerait inaperçue. Les expériences suivantes semblent corroborer cette manière de voir.

Dans deux flacons identiques de même capacité, on introduit 200 cm³ de solution saturée de bicarbonate de sodium à la température de 15 degrés ; dans chacun d'eux on introduit 25 milligr. de malachite pulvérisée (le diamètre des grains cristallins est en moyenne de 5 à 8 μ)

et 25 milligr. d'azurite pulvérisée, mais l'azurite introduite dans le premier flacon est en grains très fins (diamètre moyen 2 à 5 μ) alors que dans le deuxième, les grains sont en moyenne cinq à six fois plus gros (en moyenne 15 μ). On ajoute ensuite dans chaque flacon 10 cm³ de solution de sulfate cuivrique à 249 gr. 5 par litre, on bouche solidement et on abandonne à la température du laboratoire (15 à 20°).

Le précipité amorphe primitif ne tarde pas à se transformer et l'on constate, après deux jours, que le précipité contenu dans le premier flacon est presque totalement constitué par de l'azurite reconnaissable à sa teinte bleue, alors que dans le deuxième la teinte verte prédomine nettement.

Si on laisse l'expérience se poursuivre pendant plusieurs mois, on ne note dans le premier flacon aucune transformation décelable macroscopiquement, alors que dans le deuxième la malachite évolue peu à peu et passe du vert au bleu verdâtre puis au bleu pâle.

Si, au contraire, on place isolément des quantités connues de malachite et d'azurite dans des solutions de bicarbonate de sodium, soit à la température ordinaire, soit en siphon et sous pression de CO² (3 atmosphères), on ne note aucune transformation.

Dans le premier cas (grains fins), la surface de contact entre le précipité et les germes d'azurite est très grande, c'est donc l'azurite qui se forme le plus rapidement; dans le deuxième cas, au contraire, les surfaces de contact entre malachite et précipité et azurite et précipité sont sensiblement les mêmes. Il se forme donc un mélange de deux carbonates avec des vitesses différentes pour chacun d'eux. Il est possible que la stabilité de l'azurite soit la plus grande, bien que sa vitesse de formation soit plus petite quand le nombre des germes est plus petit. Mais il est également possible que les deux composés, malachite et azurite, soient tous deux stables et qu'il n'y ait aucune réversibilité réelle de leur réaction de formation, en raison de l'insolubilité dans l'eau de ces produits.

CHAPITRE II

CARBONATES COMPLEXES DE CUIVRE

Dans cette partie de notre travail, nous examinerons les combinaisons complexes carbonatées du cuivre avec les métaux alcalins.

Nous étudierons successivement :

- 1° Les complexes carbonatés cuprisodiques.
- 2° Les complexes carbonatés cupripotassiques.
- 3° La cupricarboxydiammine.

La nomenclature de ces composés n'étant pas universellement adoptée, nous indiquerons pour chacun d'eux les différents termes par lesquels ils ont été désignés successivement.

A. — Carbonates complexes de cuivre et de sodium

On connaît deux carbonates cuprisodiques : l'un anhydre, répond à la formule $(\text{CO}_3)_2\text{CuNa}^2$, l'autre, hydraté : $(\text{CO}_3)_2\text{CuNa}^3, 3\text{OH}^2$.

a) *Carbonate de cuivre et de sodium anhydre*

Syn. : Cupricarbonate de sodium, cuivre II carbonate de sodium.

Il a été signalé pour la première fois par DEBRAY (20) qui le préparait de la façon suivante : un mélange d'azotate tribasique de cuivre et de bicarbonate de sodium en excès, amené à consistance de pâte épaisse avec quelques gouttes d'eau est chauffé en tube scellé à 160° , on obtient ainsi une substance bien cristallisée de couleur bleue, que l'on sépare du reste de la matière par des lavages à l'eau froide qui ne l'altèrent en aucune façon.

AUGER (2) a donné une préparation réalisable sous la pression atmosphérique. « Il suffit, dit-il, de maintenir à 100° , au bain-marie, une solution très concentrée de CO_3Na^2 et CO_3HNa sursaturée de sel hydraté ».

Enfin, de CARLI et AGOSTINI (14) préparent ce sel anhydre à partir du sel hydraté, par chauffage dans un courant de gaz carbonique ; la déshydratation est complète à 120° .

Nous avons pu le reproduire par la méthode de DEBRAY, en utilisant la malachite à la place de l'azotate basique cuivrique. On mélange soigneusement au mortier, un gramme de malachite avec un excès de

bicarbonate de sodium (huit à dix grammes) et on ajoute un demi-centimètre cube d'eau. La pâte introduite dans un tube scellé est chauffée trois heures à l'autoclave à 120°. Après refroidissement, on constate que la masse qui présentait auparavant une teinte verte est constituée par de petits cristaux bleu violacé. On les lave à l'eau froide qui ne les hydrolyse pas. Il faut éviter avec soin un excès d'eau, sans quoi on obtiendrait un mélange de cristaux de carbonate anhydre et de carbonate hydraté. Cette méthode ne permet pas d'obtenir de grandes quantités du composé anhydre et on ne peut guère la considérer que comme un mode de formation.

Nous avons donc repris les expériences d'AUGER qui obtenait le complexe anhydre à partir du complexe hydraté en sursaturant une solution très concentrée en carbonate neutre et en bicarbonate de sodium maintenue à 100°. Cet auteur ne donne aucune précision relative aux concentrations qu'il utilisait. Voici la technique que nous avons suivie : une solution de carbonate neutre de sodium anhydre à 40 % (250 cm³) est maintenue au bain-marie bouillant. On y ajoute 20 grammes de bicarbonate de sodium, puis par petites portions, le sel hydraté pulvérisé (environ 20 gr.), une partie se dissout en donnant une solution d'un bleu intense; on fait barboter dans le mélange, pendant toute la durée de l'opération, un courant lent de gaz carbonique. Quand la transformation est totale, on sépare le sel de sa solution mère par essorage sur büchner. On le lave avec de l'eau glycinée à 50 %, puis à l'eau distillée pure pour éliminer l'excès de carbonate de sodium qui l'imprègne. L'introduction dans le mélange de quelques cristaux du sel anhydre facilite la transformation. On peut utiliser la malachite à la place du sel hydraté, il faut de 15 à 20 gr. de malachite pour les concentrations indiquées ci-dessus :

Le sel obtenu répond à la formule $(\text{CO}_3)_2\text{CuNa}^2$ comme le montrent nos résultats d'analyses :

	Trouvé		Calculé pour $(\text{CO}_3)_2\text{CuNa}^2$
Cu.	27,98	27,78	27,66
Na ²	19,95		20,04
CO ²	38,57		38,34

Le carbonate cuprisodique anhydre se présente en cristaux de teinte bleu foncé; finement pulvérisé, il est de couleur bleu lavande. Il est insoluble dans l'eau; au contact de l'eau froide, il ne s'hydrolyse que très lentement, ce qui permet de le laver à l'eau distillée froide, au cours de sa préparation. L'hydrolyse, au contact de l'eau froide, aboutit à la malachite. Au contact de l'eau distillée bouillante, il s'altère rapidement et se transforme en un composé noir mal défini ou en oxyde cuivrique.

Il est insoluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique (à 95°), l'éther, l'acétone, l'éther acétique, le chloroforme, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone, la glycérine, le benzène, la pyridine.

b) *Carbonate de cuivre et de sodium hydraté* $(\text{CO}_3)_2\text{CuNa}_2 \cdot 3\text{OH}^2$

Syn : Cupricarbonate de sodium hydraté - cuivre II carbonate de sodium hydraté.

Ce complexe a été signalé pour la première fois par HENRI SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, dans un mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins (33). Très judicieusement, cet auteur fait remarquer que « dans aucun cas, la soude et la potasse ne se distinguent d'une manière plus complète que lorsqu'elles sont mises dans les conditions nécessaires pour former les mêmes carbonates métalliques ». Il attribue cette divergence à la différence de solubilité des carbonates de potassium et de sodium.

Plusieurs auteurs l'ont retrouvé et en ont donné des préparations qui diffèrent peu entre elles. DEVILLE employait une solution de nitrate cuivrique. APPLEBEY et LANE (1), une solution d'acétate. A froid, l'action des sels cuivriques solubles sur les solutions *concentrées* de *carbonate neutre* de sodium donne naissance à ce sel, mais si la température de la solution varie, il peut se produire un peu d'oxyde cuivrique qui vient souiller le produit. Si l'on fait agir une solution de sulfate ou de nitrate cuivriques sur une solution saturée de *bicarbonate* de sodium fraîchement préparée, il peut y avoir production de ce sel par suite de la décomposition partielle de bicarbonate en carbonate neutre.

Le meilleure préparation a été donnée par GRÖGER (32). C'est celle que nous avons toujours utilisée. Dans une solution contenant 20 gr. de carbonate neutre de sodium anhydre et 50 gr. de bicarbonate pour 700 cm³ d'eau, on ajoute 8 gr. de sulfate neutre de cuivre à 5OH² dissous dans 20 cm³ d'eau. On filtre et la solution filtrée donne lieu dans les 24 heures à une abondante production de houppes bleu clair du carbonate $(\text{CO}_3)_2\text{CuNa}_2 \cdot 3\text{OH}^2$. La liqueur filtrée, qui était primitivement colorée en bleu, est, après dépôt de ce carbonate, incolore et ne contient plus que des traces de cuivre (évaluées colorimétriquement 1 gr. en SO_4Cu , 5OH²).

Si on ne sépare pas les cristaux de leur liqueur mère, ils ne tardent pas à se transformer en malachite.

Nous avons analysé ce sel :

Calculé pour $(\text{CO}_3)_2\text{CuNa}_2 \cdot 3\text{OH}^2$		Trouvé	
OCu %	28,04	28,57	28,51
Na ² %	16,22	16,19	
CO ² %	31,04	30,83	
Cuivre par volumétrie.	22,39	22,32	22,50

Le complexe se présente en cristaux très aiguillés ou en prismes de teinte bleu clair insolubles dans l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone, le chloroforme, l'éther acétique, le sulfure de carbone, la pyridine, le benzène. Ce complexe est également insoluble dans l'eau distillée, mais se décompose à son contact, ce qui nous a amené à examiner sa stabilité. d'une part, au contact de l'eau distillée, d'autre part au contact des solutions de carbonate de sodium de concentration variable.

Altération par l'eau distillée. — On introduit quelques grammes du sel dans une quantité quelconque d'eau distillée et on laisse en contact pendant quelques jours, on voit le sel complexe se transformer peu à peu par hydrolyse en malachite et le carbonate de sodium se dissout dans l'eau distillée, laquelle présente une réaction franchement alcaline quand la transformation est achevée.

Si au lieu de laisser le sel au contact de l'eau distillée on procède au contraire, à une sorte de lixiviation en renouvelant fréquemment l'eau distillée, on n'obtient plus de la malachite, mais le produit est un carbonate noir, sans qu'à aucun moment, on ait vu apparaître de carbonate basique vert. Il est probable que le carbonate noir obtenu n'est qu'un mélange (HÉMAR) (35), quoique le départ de CO_2 soit complètement arrêté à partir du moment où la réaction de l'eau distillée n'est plus alcaline.

L'altération est donc tout à fait différente suivant qu'on renouvelle ou non l'eau distillée, ce qui tendrait à montrer que la transformation du sel complexe en malachite est due à la présence dans la solution d'une certaine quantité de carbonate de sodium.

Nous avons donc essayé de déterminer quelle était la stabilité du sel dans les solutions de carbonate neutre de sodium de concentrations variables. Pour cela, nous avons introduit dans plusieurs tubes à essais la même quantité de sel (1 gramme) que nous avons mis en contact avec des volumes égaux (10 cm^3) de solution de carbonate alcalin dont les concentrations initiales variaient de N/100 à la saturation.

A la température du laboratoire, toutes les prises d'essais se sont transformées en malachite et la vitesse de transformation est d'autant plus grande que la concentration en carbonate alcalin est plus faible; une seule exception toutefois, pour la prise d'essai mise au contact de la solution saturée en carbonate alcalin qui après dix-huit mois est restée intacte.

Si au contraire, on opère à la température du bain-marie bouillant, il y a rapidement altération des échantillons avec production de carbonate noir et formation transitoire de carbonate vert, altération d'autant plus rapide que la concentration de la solution en carbonate alca-

lin est plus grande. Dans le vide sulfurique, le sel n'est pas stable, il diminue peu à peu de poids, mais sans jamais changer de teinte et il est probable qu'on obtient finalement le sel anhydre $(\text{CO}^3)^2\text{CuNa}^+$.

A l'étuve à 100° , le sel s'altère également, change de teinte et perd de l'eau, mais il y a également départ de gaz carbonique avec réduction du cuivre à l'état cuivreux, ce que l'on constate en introduisant une parcelle du produit dans de l'acide nitrique, car il y a un dégagement abondant de vapeurs nitreuses.

B. — Carbonates complexes de cuivre et de potassium

Il a été décrit plusieurs carbonates complexes de cuivre et de potassium. Nous avons préparé et successivement examiné :

1° Un cupricarbonate anhydre dit « *sel de REYNOLDS* », de formule $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2$.

2° Le même sel hydraté $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2, \text{OH}^2$.

3° Un sel double obtenu pour la première fois par H. SAINTÉ-CLAIRE-DEVILLE (64) qui lui attribuait la formule : $4\text{CO}^2, 5\text{OCu}, \text{CO}^3\text{K}^2, 10\text{OH}^2$. GRÖGER (32), reprenant les expériences de DEVILLE, proposa la formule : $8\text{OCu}, 2\text{CO}^3\text{K}^2, 7\text{CO}^2, 17\text{OH}^2$, et Mme POULENC-FERRAND (58), dans une récente étude : $9\text{OCu}, 2\text{CO}^3\text{K}^2, 8\text{CO}^2, 18\text{OH}^2$. Ce dernier auteur lui a conféré le nom de « *sel de Gröger* », il eut été tout aussi vraisemblable de le dénommer « *sel de Deville* », puisque ce savant est le premier à l'avoir observé.

4° Au cours de nos recherches, nous avons préparé un nouveau sel double non encore signalé, et qui répond à la formule : $3\text{CO}^3\text{K}^2, 12\text{OCu}, 8\text{CO}^2, 16\text{OH}^2$.

5° Plusieurs auteurs ont décrit un sel double hydraté de formule fort discutée. REYNOLDS qui l'a vu le premier lui attribue la formule $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2, 4\text{OH}^2$. PICKERING (56) reprenant les expériences de REYNOLDS est conduit à admettre la composition $4\text{CO}^3\text{Cu}, 3\text{CO}^3\text{K}^2$; Mme POULENC-FERRAND (58) en fait un « *sesquicarbonate* » $2\text{CO}^3\text{Cu}, 3\text{CO}^3\text{K}^2, 9\text{OH}^2$. Nous n'avons pas pu reproduire ce composé et comme WOOD et JONES (76), nous avons obtenu soit le cupricarbonate anhydre, soit le même complexe hydraté quand nous avons essayé de le préparer.

a) *Carbonate cupripotassique anhydre ou sel de Reynolds* $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2$

Syn : Cupricarbonate de potassium anhydre, cuivre II carbonate de potassium anhydre.

Le carbonate cupripotassique anhydre répond à la formule

$(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2$. Il a été préparé pour la première fois par REYNOLDS en 1898 (62) d'où le nom de « sel de Reynolds » que lui a donné Mme POULENC-FERRAND dans une étude récente.

REYNOLDS l'obtenait à froid par action de l'acétate de cuivre sur le carbonate neutre de potassium, mais dans cette préparation, il se formait simultanément le sel hydraté à une molécule d'eau et le « sesquicarbonate ». La meilleure préparation qui permet de l'obtenir exempt d'autres sels complexes a été donnée par Mme POULENC-FERRAND (58). Ce n'est d'ailleurs qu'une modification de celle de WOOD et JONES (76).

Un mélange intime de 15 à 20 gr. de malachite avec 80 gr. à 100 gr. de carbonate neutre de potassium et 20 gr. de bicarbonate de potassium est additionné de 100 cm³ d'eau distillée et chauffé à 65° pendant une heure. Le mélange se liquéfie en donnant une solution de couleur bleue. En général, il se sépare une petite quantité d'oxyde cuivrique dont on se débarrasse par filtration. Si on abandonne alors à la cristallisation la liqueur filtrée, on obtient le lendemain un épais feutrage constitué par des aiguilles du sel $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2, \text{OH}^2$. Si on maintient la solution limpide obtenue à une température de 65° pendant quelques heures, elle laisse déposer de magnifiques cristaux du complexe $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2$. On décante rapidement à chaud, la liqueur surnageante, les cristaux sont souillés par une grande quantité de carbonate neutre de potassium cristallisé dont on les débarrasse par des lavages rapides et répétés avec de l'eau glycinée à 50 % (l'eau pure hydrolyserait le sel). On enlève l'excès d'eau et de glycérol avec de l'alcool à 95°. Il faut avoir soin de laver à plusieurs reprises à l'alcool, car des traces de glycérol provoquent une altération rapide du sel qui, pur et sec, se conserve très facilement. Nous avons analysé ce sel et nos résultats sont en accord avec la formule $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2$.

Calculé pour $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2$		Trouvé	
Cu %	24,28	24,22	24,11
CO ² %	33,64	33,90	33,67
K ² %	29,83	30,05	

Ce complexe se présente en beaux cristaux de couleur bleu foncé, insolubles dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, le chloroforme, l'éther, l'acétone, l'éther acétique, le sulfure de carbone, la pyridine, le benzène. Il est également insoluble dans l'eau distillée, au contact de l'eau distillée froide, il est instable et se transforme en malachite; l'eau bouillante donne naissance à un carbonate noir mal défini ou à de l'oxyde cuivrique.

L'étude de sa stabilité au contact des solutions de carbonate de potassium a été faite par Mme POULENC-FERRAND (58). Pour des concentrations faibles en carbonate de potassium, il se transforme en

malachite; pour des concentrations élevées, le sel se dissout dans le carbonate alcalin, mais la quantité non dissoute peut rester au contact de la solution sans s'altérer. Dans certains cas, il y a formation de cristaux de « sesquicarbonate » ou d'aiguilles du sel $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2, \text{OH}^2$.

b) *Carbonate cupripotassique monohydraté* $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2, \text{OH}^2$.

Syn : cupricarbonate de potassium monohydraté, cuivre II carbonate de potassium monohydraté, carbonate double de cuivre et de potassium monohydraté.

Ce complexe a été préparé pour la première fois par REYNOLDS en 1898, en même temps que le sel anhydre $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2$ et un sel hydraté à 4 molécules d'eau $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2, 4\text{OH}^2$.

REYNOLDS l'obtenait par trituration au mortier de quantités convenables d'acétate de cuivre avec une solution très concentrée de carbonate de potassium, mais le produit n'était pas pur.

C'est un terme de passage dans la préparation du cupricarbonate anhydre; on peut l'obtenir en s'arrêtant au premier temps de la préparation de ce composé : dès que le mélange malachite, carbonate neutre et carbonate acide de potassium est liquéfié au bain-marie et filtré, on abandonne au repos; le lendemain, la solution bleue obtenue s'est transformée en un magmat de fins cristaux très aiguillés. Après 24 heures, les cristaux bleu clair sont séparés de la solution mère par filtration au vide et l'on essore le produit, à l'aide de feuilles de papier filtre.

La meilleure préparation est la suivante : dans un mélange

carbonate neutre de potassium.....	7 gr.
carbonate acide de potassium.....	2 gr.
eau distillée	10 cm ³
on dissout : sel de Gröger.....	2 gr.

Il est très difficile de trouver un solvant permettant de séparer l'excès de carbonate neutre de potassium. Mme POULENC-FERRAND (58) a préconisé une solution aqueuse d'éthylène-glycol à 50 %. REYNOLDS faisait ses lavages avec de la glycérine additionnée d'alcool, mais l'alcool précipite le carbonate de potassium. Aussi les résultats analytiques sont peu satisfaisants :

	Trouvé	Calculé pour $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2, \text{OH}^2$
Cuivre.	21,44	22,71
Potassium.	28,61	27,91
Résidu après calcination	78,89	77,81

Par suite des difficultés de purification, il est très délicat de conclure que c'est bien le complexe $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2, \text{OH}^2$.

Ce composé est insoluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique,

l'éther, le chloroforme, l'acétone, l'éther acétique, le sulfure de carbone, le benzène, la pyridine. Il est insoluble dans l'eau distillée, mais au contact de cette dernière, il s'hydrolyse pour donner de la malachite.

Par suite des petites quantités de carbonate de potassium interposé, il est très altérable, en raison de l'hygroscopicité du carbonate de potassium qui favorise l'altération du complexe.

c) *Sesquicarbonate de cuivre et de potassium (?)*

Ce sel préparé comme les deux précédents, par REYNOLDS (62) répondait pour cet auteur à la formule $(\text{CO}_3)_2\text{CuK}^2, 4\text{OH}^2$.

PICKERING (56), reprenant la question, avait été amené à contredire REYNOLDS. Mme POULENC-FERRAND (58) qui l'a retrouvé, lui attribue la formule $2\text{CO}_3\text{Cu}, 3\text{CO}_3\text{K}^2, 9\text{OH}^2$.

Il n'y a pas à proprement parler de préparation de ce sel. Les auteurs qui l'ont signalé l'ont obtenu mélangé aux deux complexes précédents. Nous avons vainement essayé de le reproduire et comme WOOD et JONES (76), nous avons retrouvé soit le sel anhydre $(\text{CO}_3)_2\text{CuK}^2$, soit le sel hydraté $(\text{CO}_3)_2\text{CuK}^2, \text{OH}^2$.

Remarquons que la formule de Mme POULENC-FERRAND ne rentre-rait dans le cadre de WERNER que si on attribuait au cuivre la coordination V très peu probable. Il s'agirait donc d'un sel double.

d) *Carbonate double cupripotassique bleu vert dit « sel de Gröger »*

Ce composé ne peut être exactement défini que par sa préparation,, sa formule n'est pas établie de façon précise et les auteurs qui l'ont étudié en ont donné des formules différentes quoique très voisines les unes des autres.

C'est H. SAINTE-CLAIRE-DEVILLE (64) qui l'a signalé pour la première fois en 1851 et GRÖGER (32) en a précisé la préparation. Une étude détaillée en a été faite par Mme POULENC-FERRAND (58).

On introduit du sulfate de cuivre en solution à 249,5 ‰ dans des solutions de bicarbonate de potassium à saturation. Pour obtenir un sel stable, il est bon d'opérer en présence d'un excès de bicarbonate de potassium. Le précipité obtenu présente des aspects cristallins différents suivant les proportions de réactifs employées. Si l'on arrête l'opération au moment où l'action du sulfate de cuivre sur le bicarbonate donne seulement un léger louche, les cristaux obtenus sont constitués par de très fines aiguilles. Si, au contraire, on met des quantités de sulfate de cuivre plus grandes, les cristaux sont de moins en moins aiguillés, on obtient des prismes très longs, puis des prismes courts, enfin, on peut, dans certains cas, obtenir des

prismes groupés en rognons, forme de cristallisation très fréquente chez les sels de cuivre.

Ce sel, quoique présentant des aspects cristallins variables, est néanmoins un composé défini (POULENC-FERRAND (58), COCOSINSCHI (17).

DEVILLE lui attribuait la formule : 4CO^2 , 5OCu , CO^3K^2 , 10OH^2 .

Pour GRÖGER, il répondrait à la composition : 7CO^2 , 8OCu , $2\text{CO}^3\text{K}^2$, 17OH^2 .

Pour Mme POULENC-FERRAND, la formule : 8CO^2 , 9OCu , $2\text{CO}^3\text{K}^2$, 18OH^2 serait plus satisfaisante.

L'examen de ces trois formules, fort voisines d'ailleurs, prouve que le sel obtenu est de nature très complexe et nous ne connaissons rien quant à la constitution même du produit. Nous avons analysé ce sel et nous indiquons ci-dessous nos résultats ; ils semblent être en conformité avec la formule de Mme POULENC-FERRAND.

Nous avons trouvé % :

Perte par calcination	40,45	40,53	40,15	40,37
Cuivre.	34,50	34,32	34,78	
CO^2 (1)	26,10	25,91		
CO^2 (2)	20,25	20,54	20,68	
Potassium (en OK^2)	12,09	11,98		
Eau.	19,90			

Calculé pour la formule de :

	DEVILLE	GRÖGER	POULENC-FERRAND
	4CO^2 , 5OCu , CO^3K^2 10OH^2	7CO^2 , 8OCu , $2\text{CO}^3\text{K}^2$ 17OH^2	8CO^2 , 9OCu , $2\text{CO}^3\text{K}^2$, 18OH^2
Perte par calcination	39,94	40,23	40,54
Cuivre.	35,61	33,06	34,29
CO^2 (1)	24,67	25,94	26,38
CO^2 (2)	19,74	20,18	21,10
Potassium (en OK^2)	10,54	12,97	11,87
Eau.	20,19	20,05	19,43
Poids moléculaire ..	891,5	1526,	1667,5

Nous sommes donc vraisemblablement en présence d'un sel double de complexes, dont la constitution ne pourra être établie que lorsque l'étude des complexes du cuivre sera plus avancée.

Ce sel se présente en cristaux bleu verdâtre, insolubles dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone, le chloroforme, l'éther acétique, le benzène, la pyridine, le sulfure et le tétrachlorure de carbone. Il est insoluble dans l'eau distillée, mais à son contact, il s'hydrolyse et se transforme en malachite.

(1) CO^2 total dosé par la méthode de Mme POULENC-FERRAND (58).

(2) CO^2 non combiné au métal alcalin.

Au contact des solutions de carbonate neutre de potassium en présence de bicarbonate de potassium, il se transforme en malachite, si la solution a un titre en CO^3K^2 inférieur à 60%. Au-dessus de cette concentration, il se transforme soit en aiguilles bleu pâle $(\text{CO}^3)^2\text{CuK}^2$, OH^2 , soit en cristaux de cupricarbonate anhydre, soit enfin en « sesquicarbonate ». POULENC-FERRAND (58).

Ce sel est stable à l'air ordinaire, quand on a pris soin de le débarrasser soigneusement par des lavages répétés de l'alcali qu'il peut contenir, sinon au bout de quelque temps on le retrouve transformé en malachite dans les flacons où il était conservé.

Il n'est pas stable dans le vide sulfurique, il perd du poids, mais sans changement de teinte, alors qu'à l'étuve à 100° , il se transforme en un composé vert en même temps qu'il diminue de poids.

e) Carbonate double cupripotassique vert

Nous avons préparé ce composé de la façon suivante :

Dans une solution contenant dix grammes de bicarbonate de potassium et 6 gr. 90 de carbonate neutre pour 50 cm^3 d'eau distillée (soit 2 molécules-grammes de bicarbonate et de carbonate neutre pour 1.000 cm^3 d'eau distillée) et ramenée à une température de 20° , on ajoute environ 15 cm^3 d'une solution de sulfate de cuivre à 249 gr. 5 ‰. l'addition est faite goutte à goutte en agitant fortement. Il y a parfois production d'un léger précipité bleu clair amorphe que l'on sépare par filtration. La solution présente une teinte bleue intense et après quelques heures laisse déposer des cristaux d'un carbonate vert. La liqueur surnageante est décantée. Les cristaux sont rassemblés, jetés sur bûchner, essorés au vide et rincés avec quelques cm^3 d'eau distillée, puis séchés à l'alcool-éther.

Les cristaux obtenus ne doivent pas être abandonnés pendant longtemps dans la liqueur mère, sans quoi ils se transforment en malachite.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

Nous avons analysé ce produit de plusieurs manières. D'une part, à la grille à combustion, nous obtenons ainsi le résidu fixe, constitué par de l'oxyde cuivrique et le carbonate alcalin, le gaz carbonique non combiné à l'alcali et l'eau de constitution.

	I	II
Prise d'essai	0,495	0,427
Résidu fixe	0,3395 : % 68,58	0,29075 : % 68,09
OH^2	0,07075 : % 14,29	0,0620 : % 14,51
CO^2	0,08065 : % 17,47	0,0775 : % 18,19

Par calcination à l'air, nous avons trouvé, comme résidu fixe, pour quatre autres échantillons :

Résidu fixe % : 68,46 67,8 68,37 67,91.

Le cuivre dosé volumétriquement sur ce résidu fixe, nous a donné les chiffres suivants :

Cu % : 38,72 38,3 38,49 38,51.

Le gaz carbonique total évalué par la méthode indiquée au début de notre exposé nous a fourni pour deux échantillons différents :

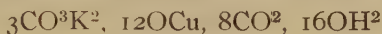
CO² total % : 23,82 23,90.

Dosage pondéral du potassium :

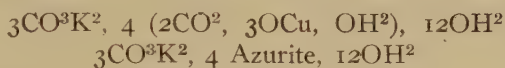
11,27 %, soit 19,95 en CO³K²

11,39 %, soit 20,15 en CO³K².

Ces résultats nous ont conduit à attribuer à ce complexe la formule :



que l'on peut écrire :



pour lequel les chiffres théoriques sont :

CO³K² : 20,61 % K² 11,64 % OK² : 14,09 %

OCu : 47,5 % Cu 37,94 %

CO² (1) : 17,52 % CO² total (2) : 24,10 %.

OH² : 14,33 %

Résidu fixe : 68,13 %

Les cristaux de ce carbonate complexe cupripotassique, examinés au microscope se présentent en amas d'aiguilles radiées. Observés entre nicols croisés, ils apparaissent très biréfringents.

Au contact de l'eau distillée froide, ils s'hydrolysent pour donner de la malachite. L'eau bouillante donne naissance à un composé de teinte noire : carbonate noir ou oxyde cuivrique.

Ce complexe est insoluble dans l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'éther officinal, le chloroforme, l'acétone, le tétrachlorure de carbone, l'éther acétique, le sulfure de carbone, le benzène, la pyridine.

C. — Carbonate complexe de cuivre et d'ammonium

Syn : carbonate de cupridiammine - cuivre II carboxydiammine.

Dans la deuxième partie de notre travail, nous examinons quel est le rôle joué par l'ammoniac dans l'altération du cuivre. Disons tout de suite, que si l'on abandonne une plaque de cuivre sous une cloche, au contact d'une solution saturée de carbonate d'ammonium, il y a production, à la surface du métal, d'une substance bleu violacé non adhérente au métal, mais par ce procédé, il est difficile d'obtenir un produit

pur. Nous avons donc recherché quels étaient les composés carbonatés de cuivre et d'ammonium qui avaient été signalés et nous nous sommes efforcé de les reproduire.

On peut s'attendre à rencontrer deux sortes de composés : d'une part, des composés contenant dans leur molécule à côté du cuivre, l'ion ammonium; d'autre part, des composés dans lesquels le cuivre sera engagé dans un ion complexe : $[\text{Cu} (\text{NH}_3)^4]$ ou $[\text{Cu} (\text{NH}_3)^2]$. Jusqu'à ce jour, seuls les composés du second groupe ont été signalés.

Le composé $\text{CO}_3 [\text{Cu} (\text{NH}_3)^4]$ aurait été mis en évidence en solution par PUDSCHIES (61), mais il n'a jamais été isolé à l'état solide.

En 1844, FAVRE (28) signalait un « carbonate d'oxyde de cuprammonium » $\text{CuH}^3\text{NOCO}^2$ (en équivalents) qu'il préparait de trois façons différentes :

a) par digestion de « carbonate de cuivre » et de sesquicarbonate d'ammonium dans l'alcool, il obtenait ainsi de petits grains cristallins bleu violacé.

b) par chauffage à 40° d'un mélange de « carbonate cuivrique » et de sesquicarbonate d'ammonium en l'absence d'eau.

c) par dilution d'une solution saturée de sesquicarbonate d'ammonium, et de « carbonate de cuivre » avec deux fois son volume d'alcool. Après 12 heures, il obtenait des cristaux de couleur bleu intense sans qu'il y ait précipitation de carbonate d'ammonium.

Par ce dernier procédé, nous n'avons jamais pu obtenir de cristaux purs, ils étaient toujours mélangés à des cristaux de carbonate d'ammonium; les deux premiers procédés indiqués ne sont que des modes de formation et il est bien difficile d'obtenir un produit pur, exempt de malachite ou de carbonate d'ammonium suivant que l'un ou l'autre de ces deux produits est en excès.

HORN (41) reprenant les expériences de FAVRE, a pu obtenir le complexe exempt de carbonate d'ammonium.

Nous l'avons préparé par le procédé indiqué par cet auteur. 50 cm³ d'une solution saturée à froid de carbonate d'ammonium sont additionnés de 10 cm³ d'ammoniaque de densité 0,92 et ce mélange est saturé (par trituration au mortier) de malachite synthétique (il en faut de cinq à six grammes). La solution bleue intense obtenue, filtrée sur un creuset de verre fritté pour la séparer de l'excès de malachite est additionnée peu à peu, en agitant fortement, de deux fois son volume d'alcool à 95° . On abandonne au repos durant vingt-quatre heures et par décantation, on sépare les cristaux obtenus de la liqueur mère. On les rince avec quelques cm³ d'alcool à 95° , puis à l'éther.

On peut réaliser une précipitation plus rapide du complexe, en employant un très grand excès d'alcool, les cristaux sont alors très petits.

tandis que dans la préparation de HORN, on peut obtenir de très belles aiguilles cristallines bleu violet intense.

Nous avons essayé d'obtenir la cristallisation du complexe en employant au lieu de l'alcool éthylique, l'acétone. Pour cela, la liqueur obtenue comme précédemment est additionnée peu à peu en agitant, de deux fois son volume d'acétone anhydre, on constate alors que le mélange donne lieu à une dimmixture et se sépare en deux couches, une couche inférieure colorée en bleu intense, constituée par une solution très concentrée du complexe dans l'acétone et une couche supérieure très peu colorée et qui est constituée par une solution très diluée du même produit dans le mélange d'acétone et d'eau. A l'aide d'une ampoule à décantation, nous avons isolé la couche inférieure et nous l'avons abandonnée à la cristallisation à la température du laboratoire. En quelques heures, on obtient des cristaux de la cupricarboxydiammine semblables à ceux obtenus par précipitation au moyen de l'alcool éthylique.

Si au lieu d'employer l'acétone, on utilise de l'éther acétique additionné d'une petite quantité d'alcool éthylique afin de permettre le mélange, le phénomène est plus compliqué, il se sépare en trois couches successives dont l'intermédiaire est la plus pauvre en complexe.

HORN a donné à ce produit la formule $\text{CO}^3 [\text{Cu} (\text{NH}^3)^2]$. C'est la formule d'un composé anhydre. Nous avons analysé ce composé :

DOSAGE DU CUIVRE (*résultats exprimés en Cu*).

Dosages gravimétriques : calcination et pesée de OCu Dosages volumétriques

40,55	40,25	40,07	40,04	40,72	40,26	40,76
40,22	40,18	40,31	40,15	40,61	40,14	40,14
40,08						

Moyenne : 40,20 %

Moyenne : 40,43%

Détermination du cuivre par grillage dans un courant d'hydrogène
Cu % : 40.25.

DOSAGE DE L'AMMONIAC

Méthode SCHLOESING	21,42	21,18	20,9 (acétone)
Méthode par distillation	21,74	21,52	21,43 (acétone)

DOSAGE DU GAZ CARBONIQUE

CO^2 par entraînement : 27,76 27,19 27,36 (acétone).

Ces résultats sont pour la plupart satisfaisants puisque la théorie pour $\text{CO}^3\text{Cu} (\text{NH}^3)^2$ donne :

Cu % : 40,31 (soit OCu : 50,38) NH^3 % : 21,58 CO^2 % : 27,93

Nous avons donc admis la formule : $\text{CO}^3 [\text{Cu} (\text{NH}^3)^2]$.

Ce composé peut être considéré soit comme un carbonate de cupri-diammine dans lequel le cuivre serait dicoordonné $\text{CO}^3 [\text{Cu}^{\text{II}} (\text{NH}^3)^2]$, soit comme cupricarboxydiammine, non électrolyte, dans laquelle le cuivre serait tétracoordonné $\left[\text{Cu}^{\text{II}} \begin{smallmatrix} \text{CO}^3 \\ (\text{NH}^3)^2 \end{smallmatrix} \right]$. Si le composé répond à la première de ces deux formules, on doit s'attendre à ce qu'il soit soluble dans l'eau, peu soluble dans les solvants organiques et inversement, dans le second cas. Comme nous le verrons plus loin, il est assez difficile de savoir si la solubilité dans l'eau du composé *non hydrolysé* est appréciable; dès que les cristaux sont en contact avec l'eau, l'hydrolyse se produit. Au contraire, le produit est soluble sans décomposition dans l'acétone anhydre, très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther acétique. Ces propriétés sont en accord avec la deuxième formule, le composé étant bien non électrolyte, mais complexe imparfait.

L'étude de l'altération de ce sel par la chaleur sèche dont nous allons exposer ci-dessous les résultats, nous avait d'abord amené à penser que ce produit contenait de l'eau de constitution.

Si, en effet, on analyse ce sel par combustion, on constate dans le tube de grillage qu'il y a *condensation d'eau* à la sortie du tube, en même temps que du carbonate d'ammonium se dépose.

Si, d'autre part, on chauffe en tube fermé une petite quantité du sel, on constate d'abord qu'il se transforme en un produit *vert*, puis qu'il *noircit* et que, sur les parois supérieures du tube se dépose du carbonate d'ammonium, alors que la partie moyenne se recouvre de gouttelettes d'eau facilement mises en évidence par un cristal de fuschine. Puis, si l'on continue à chauffer, le résidu noir contenu dans le tube déflagre brusquement avec un léger bruit et il reste, non pas de l'oxyde cuivrique, mais du *cuivre* métallique ou un mélange de globules métalliques et d'oxyde *cuivreux*.

Nous avons étudié l'altération de ce produit à l'étuve à des températures allant de 100 à 120°. La décomposition de ce sel est lente. Dans des cristallisoirs tarés, nous introduisons des quantités connues du composé et nous les abandonnons dans une étuve, chaque jour le cristallisoir est pesé et l'on note la perte de poids. On observe en même temps la couleur du composé. On voit le produit changer progressivement de teinte, on peut constater qu'il y a dégagement de vapeurs ammoniacales, la teinte bleu violet passe d'abord au violet foncé, puis devient vert sombre et finalement le produit cesse de se décomposer lorsque sa teinte est devenue d'un beau vert sombre. Cette teinte n'est pas d'ailleurs uniforme et certaines parties de la poudre sont brunâtres, alors

que d'autres ont conservé une teinte verte plus franche. La décomposition est à température constante régulière et s'arrête quand la perte de poids a atteint 33 % environ. Voici les chiffres obtenus :

	Poids de substance	Poids après passage à l'étuve	Perte	Perte %
120°	1 ^{er} essai 0,310	0,2097	0,1002	32,33
	2 ^e essai 0,310	0,2085	0,1015	32,74
	3 ^e essai 1,5175	1,0215	0,4960	32,68
100°	4 ^e essai 1,4835	1,0040	0,4795	32,32
	5 ^e essai 0,708	0,4807	0,2275	32,13

Nous avons essayé d'analyser le composé obtenu. Nous nous sommes demandé si le composé était un complexe cupriamminé à faible teneur en ammonium ou si nous étions en présence du carbonate neutre de cuivre.

Chauffé en tube fermé, le composé fournit de l'eau qui se condense en fines gouttelettes sur les parois du tube et le résidu n'est pas entièrement constitué par de l'oxyde cuivrique, car il n'a pas la teinte noire de ce composé, mais est de couleur brun rougeâtre (il contient donc du cuivre ou de l'oxyde cuivreux).

La recherche de l'ammoniac a été effectuée de la façon suivante : on constitue une chaîne de trois flacons laveurs ; le premier contient de l'acide sulfurique, le deuxième de la lessive de soude et le troisième de l'eau distillée. Le troisième flacon est relié à une trompe à vide de façon à ce que l'appareil soit traversé par un courant d'air. On introduit une prise d'essai pesée dans le deuxième flacon et on fait fonctionner la trompe à vide. Si le composé contient de l'ammoniac, celui-ci, entraîné par le courant d'air après avoir été déplacé par la soude, viendra se dissoudre dans l'eau distillée dans laquelle on pourra le caractériser. Nous avons effectué cette recherche à froid, et en plongeant le flacon n° 2 dans un bain-marie bouillant. Nous avons ainsi constaté que la quantité d'ammoniac décelable au réactif de Nessler était d'environ un milligramme pour une prise d'essai de vingt centigrammes, on peut donc admettre que le composé vert ne contient pas d'ammoniaque dans sa molécule.

L'analyse du composé par combustion ne nous a pas donné de résultats satisfaisants, seuls les dosages du cuivre fournissent des résultats assez constants et voisins de 77 % exprimés en OCu , les teneurs en eau et en anhydride carbonique sont très variables et comprises après de nombreuses déterminations, pour l'anhydride carbonique entre 12 et 16 % ; pour l'eau entre 10 et 13 %.

FAVRE (28), dans son mémoire, signale que par dilution de la liqueur-mère des cristaux de carbonate de cupridiammine, il obtient un préci-

pité bleu qui répondrait à la formule CO^2 , 3OCu , 3OH^2 , lequel, desséché à 110° , devient vert et aurait la composition CO^2 , 3OCu , 2OH^2 .

Nous n'avons jamais pu obtenir de précipité en étendant d'eau la liqueur bleue où les cristaux du complexe cupriamminé avaient pris naissance. Nous pensions que peut-être le produit vert obtenu à l'étuve serait précisément le carbonate vert : CO^2 , 3OCu , 2OH^2 pour lequel la théorie prévoit :

$\text{OCu} \% : 74,88 \quad \text{OH}^2 \% : 11,30 \quad \text{CO}^2 \% : 13,81$

Nous avons été conduit à admettre que nous étions en présence, non pas d'un produit défini, mais d'un mélange contenant de l'oxyde cuivrique, probablement un azoture de cuivre et de l'eau.

La présence d'eau nous avait mis en éveil et nous pensions que le produit de décomposition sèche du carbonate de cupridiammine contenant de l'eau, celui-ci en renfermait dans sa molécule; cependant, le produit ne perdait pas de poids sur le vide sulfurique. Nous avons alors essayé de mettre en évidence cette eau, par la méthode de dosage de l'humidité par entraînement à la vapeur de xylol (45). Sur une prise d'essai d'environ dix grammes, nous n'avons pas pu mettre en évidence la moindre trace d'eau, le xylol est resté absolument limpide et cependant une prise d'essai d'hyposulfite de sodium de dix centigrammes donne déjà un trouble appréciable du xylol, correspondant à 36 milligr. d'eau, ce qui est négligeable. Notre produit ne contient donc pas plus de 3 % d'eau. Le composé semble donc bien être anhydre, en accord avec la formule $[\text{Cu CO}^3 (\text{NH}^3)^2]$. Il reste à expliquer la formation d'eau par décomposition à 120° .

En réalité, l'expérience en tube fermé nous fournit une explication du phénomène. Nous avons vu que le carbonate de cupridiammine se décomposait avec dégagement de carbonate d'ammonium, d'eau, et que le résidu déflagrait en laissant finalement du cuivre métallique. Il y a réduction de l'oxyde cuivrique par l'ammoniac avec production d'eau et formation transitoire d'un azoture de cuivre qui, instable, se décompose violemment en laissant du cuivre métallique. On a pu vérifier qualitativement cette hypothèse de la façon suivante. On mélange au mortier du carbonate d'ammonium avec de l'oxyde cuivrique. On introduit une petite quantité de ce mélange dans un tube fermé et l'on chauffe, il se dégage de l'eau, du carbonate d'ammonium, puis on note une petite déflagration et le résidu obtenu est constitué par du cuivre métallique.

Le composé brun-vert est soluble dans les acides avec effervescence; avec l'acide nitrique, *il donne un léger dégagement de vapeurs nitreuses* (indice de la présence de traces d'impuretés réductrices), et cependant, dissout dans l'acide chlorhydrique concentré, la solution obtenue ne pré-

épité pas quand on la dilue fortement. De même, il est soluble dans l'acide sulfurique. Il se dissout également dans l'ammoniaque officinale et les solutions de carbonate d'ammonium. Par contre, il ne se dissout pas dans les alcalis : soude ou potasse.

Nous n'avons donc pas pu identifier complètement ce composé. Les résultats de nos analyses et l'aspect hétérogène du produit peuvent permettre de penser que nous sommes en présence d'un mélange et non d'un produit défini.

Lorsque, au lieu de pulvériser le carbonate de cupridiammine, on le met dans l'étuve en cristaux, le produit qu'on obtient présente une teinte verte assez homogène et il semble bien qu'il soit cristallisé; en réalité, il s'est formé aux dépens des cristaux du sel ammoniacal, dont il a conservé la forme. Il n'est donc pas certain qu'il soit cristallisé.

ALTÉRATION DE LA CUPRICARBOXYDIAMMINE.

Le complexe s'altère au contact de l'air, perd de l'ammoniac et change de teinte. Cependant, en flacons bouchés, il se conserve sans altération. Nous avons vu qu'au contact de l'eau il s'hydrolyse : il y a dissolution du carbonate d'ammonium et formation d'un précipité d'hydroxyde cuivrique qui se redissout partiellement dans le carbonate d'ammonium en donnant une solution bleue. Cette solution bleue perd peu à peu, à froid, son ammoniac et on obtient après quelques jours un dépôt de malachite sur les parois du vase. La transformation est terminée quand le liquide est devenu incolore; il n'est plus alcalin.

A chaud, cette hydrolyse se produit de la même façon et en quelques minutes on obtient la malachite. C'est, à notre avis, le meilleur procédé de préparation de cette dernière qui est alors exempt de carbonate alcalin.

Dans la corrosion du cuivre à l'air humide et en présence de vapeurs ammoniacales, ce carbonate de cupridiammine se forme transitoirement avant la malachite (cf., 3^e partie).

TROISIÈME PARTIE

**ÉTUDE DES COMPOSÉS CHIMIQUES
RÉSULTANT DE LA CORROSION DU CUIVRE
PAR DIFFÉRENTES SOLUTIONS SALINES**

ÉTUDE DES COMPOSÉS CHIMIQUES RÉSULTANT DE LA CORROSION DU CUIVRE. PAR DIFFÉRENTES SOLUTIONS SALINES

On peut s'attendre à ce que les composés résultant d'une corrosion lente du cuivre, sous l'influence des agents atmosphériques, soient identiques, au moins en partie, aux minéraux naturels du cuivre. Or, lorsqu'on examine les minéraux de cuivre, on constate que les minéraux de métamorphisme les plus importants sont les deux carbonates naturels : *malachite* et *azurite*, le chlorure basique appelé *atacamite* est un minéral extrêmement rare; aussi ce sont surtout les actions chimiques pouvant fournir de la malachite et de l'azurite qui ont fait l'objet de nos recherches.

Il est bien évident que la malachite qui constitue la patine verte des objets en cuivre abandonnés à l'air humide ne peut se former qu'à partir du gaz carbonique de l'air, lequel en contient environ 3 0/000. Nous avons cherché par quelles réactions elle prenait naissance et quels étaient les facteurs susceptibles de la favoriser, c'est pourquoi nous avons tout d'abord examiné la possibilité d'une formation biologique du carbonate vert, phénomène décrit par R. DUBOIS en 1890 (24), car dans certaines conditions de vie les moisissures peuvent produire de notables quantités d'anhydride carbonique; ceci nous a amené à examiner l'action des solutions des sels neutres de cuivre sur le métal lui-même.

Nous avons ensuite examiné les conditions de formation des carbonates naturels de cuivre, et pour cela nous avons étudié l'action des carbonates solubles sur le cuivre métallique et celle des sels de cuivre solubles sur les carbonates insolubles, car il semble rationnel d'admettre que les carbonates de cuivre naturels résultent de « l'attaque du calcaire magnésien des assises triasiques par les sulfates solubles produits par la décomposition du gîte sulfuré », LACROIX (42). D'une manière générale, les sels solubles donnent au contact des carbonates un abondant dégagement de gaz carbonique. Nous avons donc étudié

l'action des sels solubles, et notamment celle des chlorures, dans une atmosphère de gaz carbonique.

Pour apprécier les effets de la corrosion nous avons déterminé la perte de poids subie par les échantillons de métal soumis aux divers essais après enlèvement des produits de corrosion. Pour identifier les composés formés, nous avons utilisé les méthodes analytiques exposées au début de la première partie, quand cela était possible : pour les quantités trop faibles nous avons eu recours à l'analyse cristalline (méthode de DEBYE et SCHERRER).

CHAPITRE PREMIER

HYPOTHÈSE DE R. DUBOIS SUR LA PRODUCTION DE LA MALACHITE PAR UN MÉCANISME BIOLOGIQUE

Dans une note présentée à l'Académie des Sciences en 1890, Raphaël DUBOIS (24) signalait que des moisissures se développant dans « des solutions de sulfate de cuivre concentrées, neutralisées par l'ammoniaque et servant à l'immersion des plaques gélatinées employées en photogravure » et présentant de grandes analogies avec les *Penicillium* et les *Aspergillus* étaient susceptibles, lorsque le milieu de culture était « en contact avec un corps qui s'opposait à ce que la réaction du milieu devienne acide » de transformer le sulfate de cuivre en malachite.

Il basait cette affirmation sur l'expérience suivante : sur une pièce de bronze convenablement nettoyée, il plaçait une solution de sulfate de cuivre contenant les mycéliums et constatait que rapidement la solution changeait de couleur « dans les points où étaient rassemblés les mycéliums ». « Lorsque le liquide cuprique est complètement évaporé, dit-il, la surface de la pièce de bronze est parsemée de taches d'un vert malachite caractéristique semblable à la patine du plus beau bronze antique ». Ayant stérilisé à l'autoclave d'autres pièces de bronze et une partie du liquide contenant les mycéliums, et constaté que, dans ce cas, le sulfate de cuivre se déposait sans altération, il concluait que la transformation du sulfate de cuivre en malachite était bien due à « l'activité vitale » de la moisissure.

Nous avons jugé intéressant d'approfondir l'étude de ce phénomène,

la formation de la malachite par ce procédé nous paraissant assez singulière.

Il fallait tout d'abord retrouver la moisissure de cet auteur. Nous avons constitué un milieu à peu près analogue à celui de DUBOIS de la façon suivante :

100 cm³ d'une solution de sulfate de cuivre saturée à froid ont été additionnés d'ammoniaque pure jusqu'à ce que la neutralité soit atteinte (au tournesol) et mélangés à 100 cm³ d'une solution de gélatine pure à 10 %. Ce milieu, solide à froid, a été abandonné à lui-même dans un coin du laboratoire et après quelques semaines nous avons constaté qu'il y avait eu liquéfaction et changement de teinte du bleu au vert. Abandonné à lui-même, le milieu liquéfié se concentre et il apparaît des cristaux bleu pâle que nous avons identifié au sulfate double $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 6\text{OH}^2$. Examiné au microscope, ce liquide montre des filaments mycéliens cloisonnés et ramifiés, terminés par des renflements de plus grand diamètre, mais dépourvus d'éléments conidiens : il y a en outre abondance de gros éléments ronds, à parois très épaisses.

Par culture sur divers milieux : liquide de Raulin, carotte, gélatine, nous avons isolé une moisissure présentant les caractères morphologiques d'un *Penicillium* et une levure de teinte rose qui ne paraît pas intervenir dans le phénomène de DUBOIS. C'est donc du *Penicillium* seul cultivé sur liquide de RAULIN que nous sommes parti. Afin de pouvoir déterminer le rôle que joue le champignon dans le phénomène, nous avons préalablement étudié l'action du sulfate neutre de cuivre sur le cuivre métallique en l'absence de microorganismes.

A. — Action du sulfate de cuivre sur le cuivre métallique pur.

Nous avons utilisé soit des plaques de cuivre rouge pur, laminé (à 99,9 % de Cu), découpées en carré de 5 cm. de côté, soit des disques de 5 cm. de diamètre façonnés au tour. Le métal était préalablement nettoyé à l'acide oxalique, dégraissé à l'alcool et à l'éther, puis lavé à l'eau faiblement ammoniacale, puis à l'eau distillée. Nous avons toujours employé le sulfate de cuivre $\text{SO}^4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}^2$ en solution moléculaire, soit 249 gr. 5 au litre. Nous avons successivement examiné l'action du sulfate de cuivre sur le cuivre : dans l'air atmosphérique humide, dans une atmosphère d'oxygène et dans une atmosphère de gaz carbonique.

1° ACTION DANS L'AIR ATMOSPHERIQUE HUMIDE.

La plaque de cuivre est placée horizontalement sous une cloche et recouverte en son milieu de quelques cm^3 de la solution de sulfate de cuivre de façon que le métal ne soit recouvert que par un ou deux millimètres de liquide. On place à côté un vase rempli d'eau pour saturer l'atmosphère de la cloche de vapeur d'eau afin d'éviter une évaporation rapide de la solution qui entraverait toute action chimique.

Après quelques jours de contact, on constate l'apparition d'un produit vert sur les bords de la solution et la production d'oxyde cuivreux au centre. Le produit vert examiné au microscope par réflexion est constitué par des amas d'aiguilles radiées. Ce produit détaché de la plaque de cuivre et examiné entre nicols croisés se montre très biréfringent. Il a été identifié au sulfate basique $\text{SO}^3, 3\text{OCu}, 2\text{OH}^2$.

La même expérience faite dans un récipient d'assez grandes dimensions contenant une plaque de cuivre et une solution de sulfate de cuivre, le tout stérile, a conduit au même résultat.

Dans les deux cas, nous n'avons pas observé de production de carbonate basique.

2° ACTION DANS UNE ATMOSPHERE D'OXYGENE.

Si on chasse l'air de la cloche et qu'on le remplace par une atmosphère d'oxygène, le phénomène observé est analogue, mais la production de sulfate basique est beaucoup plus intense; alors que dans l'air atmosphérique la production est limitée aux bords de la solution, ici toute la plaque en est recouverte.

3° ACTION DANS UNE ATMOSPHERE RICHE EN GAZ CARBONIQUE.

La même expérience, faite en atmosphère de gaz carbonique, a donné lieu à l'observation suivante : alors que dans les deux cas précédents il y avait eu production abondante de sulfate basique, ici, au contraire, absence complète de ce produit, mais production d'oxyde cuivreux en beaux cristaux. Pas la moindre trace de malachite.

CONCLUSION

Ces expériences prouvent que dans l'action du sulfate de cuivre sur le cuivre, l'oxygène de l'air intervient; il y a, dans une première phase, production d'oxyde cuivreux, lequel réagit ensuite sur le sulfate de cuivre en présence d'oxygène pour former un sulfate basique cuivrique. L'action du sulfate de cuivre sur l'oxyde cuivreux peut être mise en évidence par l'expérience suivante : on dispose dans un cristalliseur une couche très mince d'oxyde cuivreux et on le recouvre de la solution de sulfate de cuivre. On abandonne au repos pendant plusieurs

jours et on ne tarde pas à constater la disparition de l'oxyde cuivreux qui fait place à un précipité verdâtre constitué par un sulfate basique. La vitesse de transformation est d'autant plus rapide que le contact avec l'air est plus grand, dans une atmosphère confinée ou en vase clos, le phénomène quoique réel est vite ralenti.

Avec l'oxyde cuivrique, la réaction au contact d'une solution de sulfate cuivrique est identique et conduit au même sulfate basique, mais sans intervention de l'oxygène de l'air.

Donc, contrairement à ce que pensait Raphaël DUBOIS, le sulfate de cuivre, en l'absence de microorganismes, n'est pas sans action sur le cuivre, il y a production d'oxyde cuivreux et de sulfate basique cuivrique et ce dernier est d'autant plus abondant que l'atmosphère au-dessus de la solution est plus riche en oxygène. Il y a donc deux phases à distinguer : une première dans laquelle le cuivre bivalent du sulfate cuivrique réagit sur le cuivre métallique pour donner de l'oxyde cuivreux :



Une deuxième phase dans laquelle le sulfate neutre de cuivre réagit sur l'oxyde cuivreux pour donner un sulfate basique cuivrique, en présence d'oxygène.

B. — Action du sulfate de cuivre sur le cuivre métallique en présence de la moisissure.

La moisissure obtenue sur liquide de RAULIN a été identifiée à un *Penicillium*. Raphaël DUBOIS n'indique pas dans sa note la nature exacte du champignon, il le signale seulement comme présentant des analogies avec les *Penicillium* et les *Aspergillus* et fait savoir que M. LACHMANN s'est chargé de l'identification. Nous n'avons pas trouvé de publication de cet auteur sur ce sujet. Nous avons pu néanmoins noter quelques remarques concernant les champignons susceptibles de vivre au contact des sels de cuivre.

Au premier abord, il semble assez étrange que des moisissures puissent vivre dans des solutions de sulfate de cuivre : chacun sait, en effet, que depuis longtemps les bouillies cupriques sont utilisées pour leur action anticryptogamique. Il est néanmoins certain que l'action parasiticide est fonction de la concentration et des microorganismes peuvent végéter et fructifier dans des antiseptiques convenablement dilués ou contenant une substance nutritive surajoutée.

De nombreux travaux ont signalé la présence du *Penicillium glaucum* L. dans les solutions de sulfate de cuivre. TRABUT (70), DE SEYNES (69), GUÉGUEN (33), L. PLANCHON (57), MAILLARD (48), LE RENARD

(47); GUÉGUEN, notamment, a décrit les variations dans l'aspect morphologique du mycélium. Mais aucun de ces auteurs n'a observé la transformation en malachite, et il semble bien qu'ils n'ont pas eu connaissance de la note de DUBOIS (sauf toutefois GUÉGUEN qui le cite dans sa bibliographie). Tous sont d'accord pour identifier le *Penicillium* rencontré au *Penicillium glaucum*.

Le *Penicillium*, après avoir été isolé sur liquide de Raulin, est transporté dans des solutions de sulfate de cuivre normales placées sur du cuivre pur, une première expérience a été faite avec des filaments mycéliens encore imprégnés de la solution nutritive, une deuxième avec des filaments soigneusement lavés à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. On met en outre un témoin sans moisissure et l'on abandonne sous une cloche, dont l'atmosphère est saturée d'humidité, pendant quelques jours.

Après deux semaines environ, on constate que les deux plaques de cuivre mises au contact du sulfate en présence du mycélium sont recouvertes d'une patine vert pâle et qu'il n'y a pas trace d'oxyde cuivreux. Les points de la plaque qui n'étaient pas en contact avec le mycélium sont inaltérés ou recouverts de gros cristaux de sulfate basique. Quand on examine la plaque par réflexion, on constate que la patine ne paraît pas constituée par de petits nodules de malachite, mais bien par des cristaux très fins de sulfate basique, isolés ou groupés en rognons.

La différence réside dans la production d'oxyde cuivreux en l'absence de mycélium, mais le terme final est le même, et contrairement à ce que croyait DUBOIS, le produit obtenu n'est pas la malachite, mais le sulfate basique : $\text{SO}^3, 3\text{OCu}, 2\text{OH}^2$.

Il est vrai que la couleur de la patine obtenue est très voisine de celle des patines de malachite, nous verrons plus loin combien le carbonate basique vert offre des aspects différents suivant la réaction qui lui a donné naissance et que parfois même, l'aspect peut varier avec les proportions de réactifs mis en jeu.

Il est donc incontestable que le rôle du mycélium est assez réduit. peut-être à certains égards augmente-t-il la vitesse de réaction; nous avons pu constater dans certains cas que le mycélium s'imprégnait de cristaux d'oxyde cuivreux et de sulfate basique, mais il est bien évident qu'en aucun cas, il ne peut fournir de la malachite. Aussi, sommes-nous entièrement en désaccord avec DUBOIS quand celui-ci met sa moisissure au contact de fragments de marbre en présence de sulfate de cuivre. S'il n'a point obtenu de malachite en l'absence de mycélium, dans ce cas, c'est que vraisemblablement le temps de réaction a été très réduit car des morceaux de marbre au contact des sels solubles de cui

vre se recouvrent dans un temps relativement court, d'une croûte verte de malachite, et si l'on opère à chaud la réaction se produit en quelques minutes.

C. — Identification du sulfate basique obtenu.

On trouve dans la bibliographie, la description d'un assez grand nombre de sulfates basiques de cuivre. Il nous a donc fallu identifier le sulfate obtenu et nous nous sommes demandé, si la nature du sulfate basique serait influencée par la moisissure.

1° *Dosage du sulfate.* — Une prise d'essai de 0 gr. 20 environ est dissoute à l'aide d'un ou deux cm³ d'acide nitrique. La solution obtenue est portée à l'ébullition et additionnée peu à peu d'une solution de chlorure de baryum à 10 %. On abandonne une nuit au repos, le sulfate de baryum se dépose, après quoi, on recueille le précipité, on le lave, on le sèche, puis on le pèse.

2° *Dosage du cuivre.* — Nous avons employé les deux méthodes : gravimétrique et volumétrique, exposées au début de notre travail.

Le sulfate basique obtenu, avec ou sans moisissure, répond à la formule $\text{SO}^3, 3\text{OCu}, 2\text{OH}^2$. Ce sulfate basique a été décrit par SHENSTONE (68) qui l'obtenait par chauffage en tube scellé d'une solution concentrée de sulfate de cuivre. Nous l'avons préparé par ce procédé et aussi par simple ébullition d'une solution de sulfate de cuivre à 249 gr. 5 %.

Ce sulfate a été d'ailleurs identifié à un sulfate naturel. CÉSARO et BUTTGEBACH (15) ont décrit un sulfate originaire de Nassau appelé *antlérîte*, répondant à la formule $\text{SO}^3\text{Cu}, 2\text{Cu}(\text{OH})^2$, se présentant en cristaux orthorhombiques. MIERS (50) étudiant les caractères cristallographiques du sulfate de SHENSTONE le classe dans le système orthorhombique.

Récemment BINDER (10 bis) a d'ailleurs repris la question de l'hydrolyse des solutions de sulfate cuivrique et conclut que l'on peut obtenir deux composés différents suivant la concentration de la solution. Pour des concentrations égales ou inférieures à 0.06 molécule-gramme par litre, le sel basique stable répond à la formule $\text{SO}^3, 4\text{OCu}, 4\text{OH}^2$ et pour des concentrations supérieures, à la formule $\text{SO}^3, 3\text{OCu}, 2\text{OH}^2$, ce qui est en accord avec nos résultats (1).

(1) Depuis la rédaction de ce travail, nous avons, avec M. GUILLOT, vérifié que les différents échantillons de sulfate basique obtenus étaient identiques entre eux, et identiques à celui de BINDER, en comparant leurs spectres de diffraction de rayons X. Nous remercions M. BINDER, qui a bien voulu comparer son produit aux nôtres. Voir note p. 80.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

Procédé de préparation	Dosage du cuivre exprimé en Cu Gravimétrique Volumétrique						Dosage du sulfate exprimé en SO ³		
SO ⁴ Cu sur OCu ² temp. 15-20°	54,56	54,01	54,42	54,53	54,10		22,84	23,01	23,34
SO ⁴ Cu sur OCu temp. 15-20°	54,14	53,71		53,84	54,08	54,02	22,54	22,91	
Hydrolyse du sul- fate de cuivre par chauffage 20' à 120° à l'autoclave	53,79	53,82	53,83	53,88	53,69	54,09	22,92	23,10	22,97
Hydrolyse par ébul- lition des solutions de sulfate de cui- vre.	54,10			54,16			22,61		
Sulfate basique des plaques.	54,09			54,22	54,15		22,37	23,14	22,88
Calculé pour SO ³ , 3OCu, 2OH ²									
(OH ² = 10,15 %)	53,73			53,73			22,56		

D. - **Interprétation du phénomène décrit par R. Dubois.**

On peut interpréter de la façon suivante le phénomène décrit par Raphaël DUBOIS :

1° La durée de ses expériences a dû être très courte, car en l'absence de mycélium et en atmosphère confinée, l'oxyde cuivreux apparaît en deux ou trois jours à la surface du métal mis au contact de solutions de sulfate cuivrique, fait que ne signale pas DUBOIS.

2° Les expériences en milieux stériles n'ont pu être réalisées qu'en utilisant de boîtes de Pétri ou des vases analogues de petites dimensions dans lesquels la stérilisation aura amené d'une part, une concentration de la solution de sulfate cuivrique, d'où cristallisation rapide du sel; d'autre part, un confinement de l'atmosphère au-dessus de la solution. Or, il est indispensable pour que l'expérience soit positive, que l'atmosphère soit renouvelée comme le montre l'observation suivante : on prend deux plaques de cuivre auxquelles on a fait subir les mêmes traitements, l'une est introduite dans un vase clos contenant une solution de sulfate de cuivre privée de gaz dissous par ébullition et refroidie à l'abri de l'air de telle façon qu'il y ait au-dessus d'elle une grande épaisseur de solution (10 cm.), la deuxième est placée dans un vase au-dessus duquel l'atmosphère pourra se renouveler et recouverte seulement de quelques millimètres de la même solution de sulfate cui-

vrique. Après dix jours de contact, la première plaque est intacte et c'est à peine, si en quelques points, on peut déceler la présence de petits cristaux d'oxyde cuivreux, la deuxième au contraire est recouverte d'oxyde cuivreux et de sulfate basique cuivrique sur toute sa surface. Ce résultat pouvait être d'ailleurs prévu *a priori* puisque la réaction de formation du sulfate basique cuivrique à partir du cuivre et du sulfate neutre cuivrique exige une oxydation du cuivre et que cette oxydation ne peut être réalisée que par l'oxygène de l'air, s'il ne se forme pas simultanément de l'oxyde cuivreux par réduction du sulfate cuivrique.

3° Macroscopiquement, il est impossible d'identifier le produit obtenu, car sa teinte est voisine des teintes habituelles de la malachite : microscopiquement, la plupart des sels basiques cuivriques cristallisent en rognons d'aiguilles radiées, il n'était donc possible de déterminer la nature du composé obtenu qu'en le comparant à des produits de synthèse purs. Raphaël DUBOIS n'ayant pas vérifié la nature et la composition chimique du composé formé l'a manifestement confondu avec la malachite.

4° Le rôle de la moisissure dans le phénomène décrit, s'il n'est pas nul, est en tout cas très réduit, il semble bien que le *Penicillium* ne puisse pas modifier le sens de la réaction et que son intervention se limite à la vitesse de la réaction de formation du sulfate basique.

CHAPITRE II

ACTION DE SELS SOLUBLES DE CUIVRE SUR LE CUIVRE PUR

Raphaël DUBOIS prétendait qu'en l'absence de moisissures, le sulfate neutre de cuivre, mis en solution au contact du cuivre, cristallisait sans donner lieu à aucune réaction chimique.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent qu'il n'en était rien, et que l'action d'une solution moléculaire de sulfate de cuivre pouvait provoquer la formation d'oxyde cuivreux ou d'un sulfate basique de formule : $\text{SO}^3, 3\text{OCu}, 2\text{OH}^2$, à la surface du métal.

Nous nous sommes demandé comment se comportaient dans les mêmes conditions expérimentales, les autres sels de cuivre.

A. — ACTION DU NITRATE DE CUIVRE $(\text{NO}^3)^2\text{Cu}, 6\text{OH}^2$

Elle est en tous points comparable à celle du sulfate. Une solution de nitrate à 295 gr. 5 par litre, donne lieu à une abondante production d'oxyde cuivreux, puis de nitrate basique cuivrique sur le cuivre, à l'air humide. Le phénomène s'arrête au stade oxyde cuivreux, en atmosphère de gaz carbonique; il est au contraire, accéléré, en atmosphère d'oxygène.

Le nitrate basique formé a été analysé, par calcination et pesée de l'oxyde cuivrique nous avons trouvé :

$\text{OCu} \% : 65,90 \quad 66,36$

chiffres tout à fait satisfaisants pour la formule $(\text{NO}^3)^2\text{Cu}, 3\text{Cu}(\text{OH})^2$ (pour laquelle la théorie donne : $\text{OCu} \% = 66,25$) qui est d'ailleurs celle de la *gerhardtite* (nitrate basique naturel).

B. — ACTION DU CHLORURE CUIVRIQUE $\text{Cl}^2\text{Cu}, 2\text{OH}^2$

Nous verrons plus loin que les agents de corrosion les plus actifs sont certainement les chlorures métalliques. Le chlorure de cuivre en solution moléculaire provoque une altération rapide du métal, que ce

soit à l'air humide ou en atmosphère de gaz carbonique, le phénomène est identique. Il y a corrosion profonde du métal qui se dissout peu à peu. Après quelques jours, on constate que la surface du métal est profondément attaquée et est recouverte d'oxyde cuivreux. Au-dessus, une épaisse couche de teinte verte a pris naissance, elle est facile à séparer, car elle n'adhère pas au métal. L'analyse confirme qu'elle est constituée par du chlorure basique de même composition que l'atacamite. Tout le cuivre est à l'état bivalent car une solution dans l'acide chlorhydrique pur ne précipite pas par dilution.

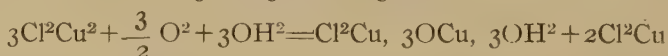
Nous avons trouvé les résultats suivants :

A l'air humide : Chlorure basique : Cl % = 16.10. Cu % = 59.50.

En atmosphère de gaz carbonique : Cl % = 16.72. Cu % = 59.78.

La théorie pour Cl^2Cu , 3OCu , 3OH^2 donne : Cl % = 16.62. Cu % = 59,48.

On peut admettre que dans ce cas l'atacamite prend naissance par le mécanisme suivant : au contact du cuivre, les ions Cu^{II} sont réduits en ions Cu^{I} qui donnent du chlorure cuivreux insoluble ; on voit en effet rapidement un précipité blanc se produire. D'après l'hypothèse de M. BERTHELOT (8) en présence d'oxygène, le chlorure basique prendrait naissance :



le phénomène se reproduirait jusqu'à disparition totale du métal. Nous n'avons pas entrepris de vérifier cette hypothèse.

CHAPITRE III

ACTION DE SELS SOLUBLES DE CUIVRE SUR LES CARBONATES INSOLUBLES

L'action des sulfates solubles provenant de l'altération des gîtes sulfurés cuprifères sur les carbonates alcalinoterreux plus ou moins magnésiens semble être à l'origine de la formation des carbonates de cuivre. Nous avons essayé de voir qualitativement, sinon quantitativement, si l'on pouvait ainsi reproduire les deux carbonates.

Nous avons réalisé une sorte de lixiviation d'un carbonate insoluble par un sel de cuivre soluble. Pour cela, dans une allonge en verre, nous avons introduit des fragments de dolomie, grossièrement concassés et les intervalles entre les morceaux du carbonate naturel ont été remplis par de l'hydrocarbonate de magnésium officinal. Nous avons fait passer lentement une solution diluée de sulfate de cuivre officinal à 5 ‰ sur ce produit, la solution n'était renouvelée que lorsque le liquide d'écoulement était incolore (une semaine environ). Après deux mois, nous avons noté dans les parties supérieures de l'allonge, la présence d'un carbonate insoluble vert ; dans les parties inférieures au contraire, c'est un produit bleu qui s'est formé.

Le produit vert était assez abondant pour qu'on puisse le recueillir et l'analyser, nous avons trouvé une teneur en OCu de 70,75 %. Nous sommes donc en présence de malachite.

Le carbonate bleu au contraire, n'a pu être soumis à l'analyse chimique, en raison de la grande proportion de dolomie qui lui est mélangée. Il apparaît au microscope constitué par des nodules nettement cristallisés, ressemblant à des oursins. Réduit en poudre fine, sa teinte devient bleu grisâtre. Ces caractères sont ceux de l'azurite.

CHAPITRE IV

ACTION DES CARBONATES ALCALINS SUR LE CUIVRE MÉTALLIQUE

L'action des sels solubles de cuivre sur les carbonates alcalins constituant une des préparations de la malachite (voir page 27); il nous a semblé intéressant de déterminer comment ces carbonates se comportaient au contact du cuivre métallique.

Nous avons étudié d'une part, l'action des bicarbonates, d'autre part, l'action des carbonates neutres. Le carbonate d'ammonium qui a retenu davantage notre attention, puisqu'il peut agir soit en solution, soit à l'état gazeux, sera étudié dans le chapitre suivant.

A. — ACTION DES CARBONATES ALCALINS

L'étude a été effectuée de la même manière pour les deux carbonates : potassium et sodium; trois concentrations ont été essayées, solution très diluée (au-dessous de N/100), solution normale, solution saturée (à 15 degrés).

Quelle que soit la concentration de la solution en carbonate de potassium, on obtient seulement la malachite; elle constitue une couche lisse formée de grains agglomérés et au-dessous, la plaque de cuivre est recouverte d'une patine sombre, lisse et continue constituée par un mélange de OCu^2 et de malachite.

Avec le carbonate de sodium, au contraire, la concentration influe : à concentration faible, la plaque se recouvre, comme dans le cas précédent, de malachite en pellicule mince et homogène, mais pour la normalité et au-dessus, il y a formation à la surface du métal de magnifiques cristaux du carbonate complexe $(\text{CO}_3)^2\text{CuNa}^2 \cdot 3\text{OH}^2$, cristaux tabulaires hexagonaux, d'aspect caractéristique.

B. — ACTION DES BICARBONATES ALCALINS

Afin d'éviter une dissociation lente avec formation de carbonate neutre, nous avons opéré en atmosphère d'anhydride carbonique.

Nous avons employé des solutions saturées (à la température de 15 à 20 degrés) de bicarbonate dans lesquelles nous avons fait passer pendant quelques secondes un courant de gaz carbonique.

Les plaques de cuivre laissées pendant un mois au contact des solutions de bicarbonate de potassium, étaient recouvertes en fin d'expérience de malachite. A la périphérie, elle se présente en globules vert émeraude qui apparaissent en gouttes brillantes. Au centre, au contraire, les globules apparaissent noirâtres ou grisâtres : cela tient à ce qu'ils adhèrent fortement au métal ; si, en effet, on les détache à l'aide d'une lame, ils apparaissent vert émeraude. En outre, en quatre points, nous avons observé la formation d'un carbonate bleu très pâle qui est constitué par un enchevêtrement de cristaux extrêmement fins et très longs formant un feutrage soyeux. Il est très difficile d'obtenir seulement ce produit, nous avons vainement essayé de vérifier son identité par l'analyse cristalline, malheureusement la quantité formée était insuffisante même pour cette détermination, mais son aspect est sensiblement identique à celui du complexe $(\text{CO}_3)_2\text{CuK}^2, \text{OH}^2$.

La même expérience a été réalisée en introduisant dans le liquide une parcelle d'azurite. Après un mois de contact, la plaque était recouverte d'une patine bleue, lisse et continue qui, détachée, se révèle constituée par un carbonate bleu bien cristallisé et très biréfringent, d'aspect identique à celui de l'azurite.

Avec le bicarbonate de sodium, nous avons obtenu uniquement de la malachite, d'aspect analogue à la malachite obtenue avec le bicarbonate de potassium, pas de formation de carbonate complexe. Si l'on met à la surface de la plaque quelques fragments d'azurite, elle se recouvre d'une patine bleue. Il n'y a donc aucun doute sur le fait qu'une trace d'azurite détermine la formation d'une patine bleue d'azurite, tandis qu'en l'absence de germe, c'est la malachite qui apparaît. Ce résultat confirme l'expérience d'AUGER (voir page 34).

En résumé, l'action des carbonates neutres ou acides donne lieu à une abondante formation de malachite aux faibles concentrations, le bicarbonate de potassium beaucoup plus soluble peut donner des cristaux d'un complexe, alors que le bicarbonate de sodium ne peut former que le carbonate vert. En présence d'un germe, on peut obtenir une patine bleue d'azurite.

CHAPITRE V

ACTION CORROSIVE DU CARBONATE D'AMMONIUM SUR LE CUIVRE

L'air atmosphérique contient toujours des traces de carbonate d'ammonium (orages, lieux habités, fermentation de l'urée, putréfactions, etc.); la teneur varie beaucoup, mais est toujours relativement faible. Or, l'ammoniaque et ses sels ont une action dissolvante très grande vis-à-vis du cuivre métallique; nous avons donc essayé de voir comment se comportait le cuivre, d'une part, au contact des solutions de carbonate d'ammonium, d'autre part, dans des atmosphères humides ou sèches, riches en vapeurs de ce composé.

Nous avons tout d'abord, examiné l'action des solutions de carbonate d'ammonium sur le cuivre pur : des plaques de cuivre rouge poli, ont été mises en contact avec une solution de carbonate d'ammonium à 84 gr. par litre, sous une cloche. L'attaque est vive et l'on obtient comme terme de l'attaque, de la malachite présentant un fort bel aspect. Elle se présente en grains uniformes et la teinte est différente suivant que le composé est adhérent au métal, ou est au contraire, détaché; dans le premier cas, la teinte est vert sombre, dans le deuxième elle est tout à fait analogue à celle de la malachite en lame mince. Transitoirement, l'attaque donne naissance à des composés amorphes de teinte bleu pâle, analogue aux couleurs des termes intermédiaires dans la décomposition de la carboxycupriamine.

Les plaques de cuivre ont été déposées dans un deuxième essai, sous une cloche, où l'on avait introduit préalablement une solution de carbonate d'ammonium. L'atmosphère de la cloche était donc saturée de vapeur d'eau, de gaz carbonique et d'ammoniac. Nous avons constaté qu'il se formait rapidement une couche bleu violacé, intensément colorée peu adhérente au métal, d'aspect tout à fait analogue au complexe carboxycupriaminé, mais ce composé est instable et il ne tarde pas à disparaître pour finalement laisser au contact du métal, une couche

de malachite peu adhérente, exactement comme dans le cas précédent.

Dans une troisième série d'expériences, nous avons employé le carbonate d'ammonium sec. Dans le fond d'un dessiccateur, on dispose des morceaux de carbonate d'ammonium et au-dessus, sur la plaque de porcelaine, on place des rondelles de cuivre rouge préalablement nettoyées. Comme dans le cas précédent, il se produit un composé violet qui n'est pas stable, mais il ne se transforme pas directement en malachite, il y a formation transitoire d'une substance verte, biréfringente, de teinte beaucoup plus foncée que celle de la malachite; cette substance est un carbonate car elle fait effervescence avec les acides. L'analyse chimique n'a pas pu nous fournir de résultats utiles, car nous ne disposions que d'une petite quantité de substance; peut-être s'agit-il du produit de décomposition de la carboxycupridiammine par voie sèche (voir note page 80).

Nous pouvons déduire de ces expériences que le carbonate d'ammonium a un rôle certain dans l'altération du cuivre, la faible teneur en carbonate d'ammonium et l'humidité de l'air atmosphérique font que le complexe cupriamminé qui tendrait à se former se décompose pour donner de la malachite.

Il en est de même dans l'attaque du cuivre par l'ammoniac en présence d'air; l'anhydride carbonique qu'il contient est rapidement absorbé, et le carbonate d'ammonium formé réagit sur les ions cuivriques pour donner un voile superficiel de malachite.

CHAPITRE VI

ACTION CORROSIVE DU CHLORURE DE MAGNÉSIUM SUR LE CUIVRE

L'eau de mer est un des plus énergiques agents de corrosion des métaux, elle doit cette propriété aux sels dissous et surtout aux chlorures, il est très difficile d'interpréter avec précision le rôle de divers constituants de l'eau de mer dans l'attaque des métaux en raison de la complexité de ce milieu et de la dépendance possible des diverses réactions entre elles. Il nous a semblé intéressant, cependant, de déterminer quels étaient, parmi les principaux constituants de l'eau de mer, les sels capables de fournir sous l'action de l'anhydride carbonique gazeux de la malachite à partir du cuivre métallique.

Les principaux sels de l'eau de mer sont : en premier lieu, le chlorure de sodium, qui a lui seul constitue les $\frac{4}{5}$ de la totalité. Viennent ensuite : le chlorure et le sulfate de magnésium, le sulfate de calcium, le chlorure de potassium, puis les bromures, iodures, nitrates de potassium, sodium, calcium, etc.

La concentration est variable, elle varie de 37 à 38 gr. pour la Méditerranée à 4,8 pour la mer Baltique.

Nous avons tout d'abord déterminé quels étaient les sels qui, à concentration égale, avaient le plus grand pouvoir d'attaque en atmosphère de gaz carbonique. Pour cela, sous une cloche de verre, nous disposons de petits cristallisoirs contenant dix cm^3 de solutions normales de : chlorure de sodium, potassium, magnésium, calcium, bromures de sodium, potassium, calcium, nitrates de potassium, sodium, sulfate de sodium; et dans chaque solution, nous introduisons une plaque de cuivre rouge poli. L'air est alors chassé par un courant lent et prolongé de gaz carbonique. Une plaque témoin est placée dans de l'eau distillée. Après trois mois de contact, nous examinons les différentes plaques.

L'attaque par les chlorures de sodium et de potassium est absolu-

ment identique : à la surface du liquide, il y a une mince couche de malachite en voile continu qui, au microscope, se révèle constituée par des globules sphériques étroitement accolés les uns aux autres, la surface du métal est recouverte d'oxyde cuivreux en petits cristaux violets, très brillants au microscope quand on les examine par réflexion; il n'y a pas trace de malachite au contact du métal. A l'analyse, les deux échantillons de carbonate basique vert ont donné les résultats suivants :

Par action du chlorure de sodium $\text{OCu \% : } 70,4$;

Par action du chlorure de potassium $\text{OCu \% : } 70,36$.
et ils ne contiennent pas trace d'halogènes.

Ce sont ces deux sels qui manifestent la plus grande action corrosive.

Les bromures de potassium et de sodium ont une action tout à fait analogue quoique moins prononcée, même aspect des plaques et de la malachite.

L'attaque par le chlorure de magnésium est également très vive, la malachite s'est formée également à la surface du liquide en voile mince, comme avec le chlorure de sodium, mais l'oxyde cuivreux qui recouvre le métal est moins abondant et en cristaux beaucoup plus petits.

Avec les chlorure et bromure de calcium, l'action est très complexe, la malachite qui est abondante en surface est mélangée de chlorure basique, le métal est peu attaqué, mais de petits cristaux de carbonate de calcium se sont déposés sur toute sa surface.

Les nitrates de potassium et de sodium et le sulfate de sodium n'ont pas fourni de malachite, mais le métal est entièrement recouvert d'oxyde cuivreux en petits cristaux.

De cette première expérience, nous pouvons retenir que :

1° Seuls des sels essayés, les halogénures métalliques peuvent fournir de la malachite par action sur le cuivre en atmosphère de gaz carbonique.

2° Que l'action du chlorure de magnésium donne des résultats analogues à ceux des chlorures alcalins.

En conséquence, nous avons choisi comme sel d'étude le *chlorure de magnésium*, car les gisements de cuivre sont toujours situés au contact de carbonates magnésiens.

1° ACTION DU CHLORURE DE MAGNÉSIUM SUR LE CUIVRE MÉTALLIQUE A L'AIR ATMOSPHÉRIQUE HUMIDE

Avant d'examiner l'influence de la concentration des solutions de chlorure de magnésium sur la corrosion du cuivre en atmosphère de gaz carbonique, nous avons déterminé les concentrations les plus favo-

rables à l'air humide à la température du laboratoire (15 degrés). Nos solutions ont été obtenues à partir d'une solution mère et le taux en chlorure de magnésium va en croissant de N/20 à la saturation. Les plaques préalablement nettoyées sont pesées et introduites dans les différentes solutions.

L'action s'est prolongée durant six semaines, au bout desquelles on note les faits suivants :

Le point optimum d'attaque est situé à la concentration 2N.

Le produit de la réaction est du chlorure basique Cl^2Cu , 3OCu , 3OH^2 , et la teinte de ce composé est d'autant plus pâle (en raison de la finesse des grains) que la concentration est plus forte, le chlorure basique ne contient pas de traces de chlorure cuivreux, les plaques immergées dans les solutions dont la concentration en chlorure est égale ou supérieure à N. ont conservé leur aspect métallique; au-dessous de cette concentration, elles sont recouvertes d'oxyde cuivreux qui est le seul produit formé pour N/5, N/10 et N/20.

Voici les pertes de poids trouvées (après mise à nu du métal) :

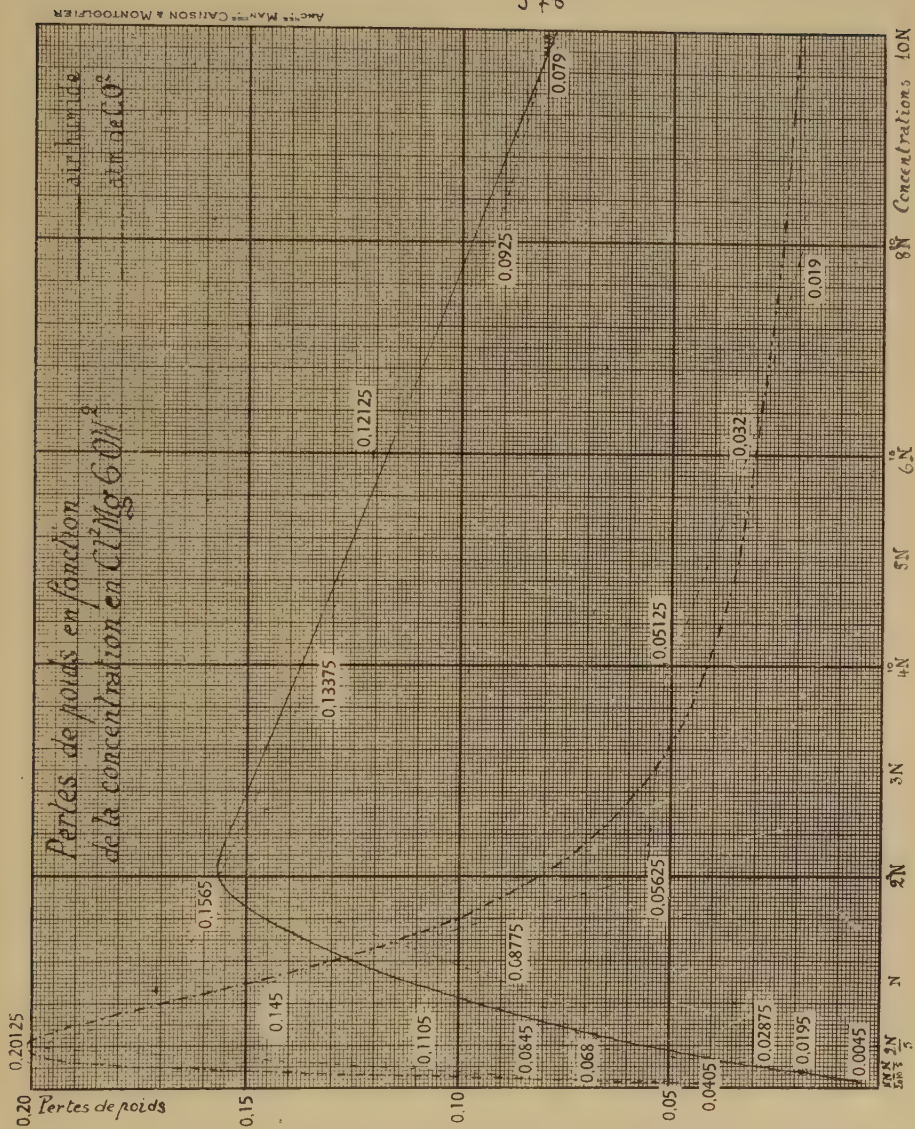
$\text{Cl}^2 \text{ Mg}$ à saturation	0,0580	$\text{Cl}^2 \text{ Mg}$ N.	0,0877
10 N.	0,0790	2N/5.	0,0680
8 N.	0,0925	N/5.	0,0287
6 N.	0,1212	N/10.	0,0195
4 N.	0,1337	N/20.	0,0045
2 N.	0,1565	Eau distillée	0,0025

2° ACTION DU CHLORURE DE MAGNÉSIUM SUR LE CUIVRE PUR EN ATMOSPHÈRE DE GAZ CARBONIQUE

L'expérience faite pendant le même temps, sur des échantillons de cuivre identiques, avec les mêmes solutions de chlorure de magnésium, mais en atmosphère de gaz carbonique, nous a fourni les résultats suivants :

L'optimum d'action est déplacé et situé à la concentration 2N/5, les pertes de poids sont, dans l'ensemble, plus élevées, le produit de la réaction est constitué par de la malachite. Jusqu'à la concentration N, les plaques ont conservé leur aspect métallique et ne sont pas altérées même superficiellement ni par de la malachite, ni par de l'oxyde cuivreux. Pour la concentration 2N/5, il y a à la surface du métal, beaucoup d'oxyde cuivreux et peu de malachite, au-dessous de ce chiffre, les plaques sont recouvertes de carbonate basique vert présentant un aspect particulier : la malachite est ici formée d'aiguilles fines fragiles, agglomérées et donnant à l'ensemble un aspect velouté, tout à fait caractéristique. Au-dessous de cette couche continue de malachite, il y a une assise d'oxyde cuivreux.

570



ANALYSE MAXIMILIANE & MONTGOLFIER

Ces deux aspects de la malachite, différents avec la concentration, ne permettent pas d'identifier le produit avec certitude; l'analyse par voie chimique n'a pas pu nous fournir de résultats utiles, car il est difficile de le détacher sans entraîner l'oxyde cuivreux sous-jacent (1).

La concentration 2N/5 (soit 40 gr. 6 en Cl^2Mg , 6 OH^2), qui est le plus favorable à l'attaque, est précisément voisine de celle de l'eau de mer. Dans l'hypothèse où le pH de la solution serait un facteur essentiel de la corrosion, on peut donc admettre que le gaz carbonique agit comme une substance tampon et qu'il diminue légèrement le pH du chlorure de magnésium, ce qui abaisse le point optimum d'action de ce dernier, il aurait un rôle analogue à celui des bicarbonates de l'eau de mer.

Voici les pertes de poids observées :

Concentration	Perte de poids	Concentration	Perte de poids
Cl^2Mg 6 OH^2 à sat.	0,0072	N.	0,1450
10 N.	0,0192	2 N/5.	0,2012
8 N.	0,0190	N/5.	0,1105
6 N.	0,0320	N/10.	0,0845
4 N.	0,0517	N/20.	0,0405
2 N.	0,0562	Eau.	0,0125

Dans une deuxième expérience, nous avons pu, en introduisant un germe d'azurite au début de la réaction, obtenir dans la solution de concentration N/10 un mélange d'azurite et de malachite à la surface du liquide de corrosion.

ACTION COMPARÉE DU CHLORURE DE MAGNÉSIUM ET DU CHLORURE DE SODIUM

Il nous a paru intéressant de voir si l'action du chlorure de sodium était en tous points, parallèle à celle du chlorure de magnésium. Nous avons donc pris trois points caractéristiques : les concentrations 5 N, N et N/20. L'expérience précédente est reprise et trois échantillons de cuivre métallique pesés sont introduits dans les solutions de chlorure de sodium — trois autres dans les solutions chlorurées magnésiennes — *en atmosphère de gaz carbonique*. L'expérience commencée le 11 mai, on voit apparaître le 13 des cristaux d'oxyde cuivreux simultanément à la surface des plaques immergées dans les solutions N/20; à la même date, une mince pellicule peut être décelée

(1) Depuis la rédaction de ce travail, nous avons déterminé, M. GUILLOT et moi (voir note page 80), le spectre de diffraction des deux produits aux rayons X, les deux spectres obtenus sont absolument identiques, le nombre des raies et leur position permet de conclure que ce sont deux formes du même composé ayant même réseau cristallin et ne différant que par le facies.

à la surface des solutions N., elle est tout à fait apparente le 15 mai. On laisse l'action se poursuivre jusqu'au 21 juin. A ce moment, on détermine :

1° Les pertes de poids subies par les plaques.

2° Le cuivre qui a été dissous par le liquide de corrosion, en utilisant la méthode colorimétrique. Nous avons trouvé :

Concentration	Pertes de poids	Cuivre en solution o/oo
Cl ² Mg N/20	0,018	0 mgr 5
Cl ² Mg N	0,045	12 mgr 5
Cl ² Mg 5N	0,015	34 mgr
ClNa N/20	0,024	2 mgr 3
ClNa N	0,060	5 mgr 8
ClNa 5N	0,016	25 mgr

Il nous semble tout à fait rationnel de conclure :

1° L'action des deux chlorures se poursuit dans le même sens, le chlorure de magnésium semble être moins agressif que le chlorure de sodium pour les faibles concentrations; pour les concentrations élevées, c'est le contraire qui a lieu.

2° La concentration finale de la solution en cuivre dissous est proportionnelle à la concentration de la solution en sel corrodant.

CONCLUSIONS

Les recherches que nous avons poursuivies nous ont amené aux conclusions suivantes :

1° Nous avons mis au point un procédé de préparation de malachite très pure. Les analyses de ce produit sont en accord avec la formule antérieurement proposée par M. GUILLOT et nous-même, c'est-à-dire : 4CO_2 , 8OCu , 5OH^2 .

2° Nous ne pensons pas que l'on doive envisager l'azurite et la malachite comme deux composés transformables par réaction réversible l'un dans l'autre, sous pression de CO_2 . Il semble bien que les deux carbonates basiques soient tous deux stables à la température ordinaire.

3° A l'exception d'un « sesquicarbonate », nous avons retrouvé les complexes carbonatés cuprialcalins antérieurement signalés et nous avons préparé un nouveau complexe cupripotassique. Il nous semble actuellement impossible d'attribuer à ces complexes imparfaits des formules permettant de connaître le détail de leur constitution intime.

4° Les conditions de formation et de stabilité de la cuivre II carboxydiammine $[\text{CO}_3\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]$ ont été précisées.

La deuxième partie de notre travail, quoique fort incomplète, nous a permis de déterminer quelques modalités de la corrosion profonde du cuivre en présence de différents réactifs.

1° Il faut écarter l'hypothèse formulée par R. DUBOIS (24) d'une formation biologique de la malachite. Nous avons précisé à cet égard l'action possible du *Penicillium glaucum* L., cette moisissure ne semble avoir qu'une action minime et est incapable de permettre la production de quantités appréciables de malachite. Le composé vert pâle qui prend naissance au contact du cuivre dans cette réaction est le sulfate basique de formule SO_3 , 3OCu , 2OH^2 déjà connu.

2° La malachite peut se former à la surface du cuivre, sous l'influence de nombreux réactifs :

- a) carbonates alcalins, neutres ou acides ;
- b) carbonate d'ammonium ; ce composé a une action corrosive intense, car il peut agir en présence ou en absence d'eau. L'ammoniaque seule,

en présence d'air contenant de l'anhydride carbonique, agit évidemment de la même manière;

c) sels halogénés alcalins et alcalino-terreux en atmosphère d'anhydride carbonique.

La malachite est, dans la plupart des cas, le produit final, prédominant de la corrosion, et l'azurite semble ne pouvoir prendre naissance qu'en présence de germes. Enfin, tout à fait exceptionnellement, on peut obtenir des complexes cuprialcalins (1).

VU : *Bon à imprimer :*
Le Président de la Thèse :
P. LÉBEAU.

VU : *Le Doyen de la Faculté :*
PAUL GUÉRIN.

VU
et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris :
S. CHARLÉTY.

(1) Postérieurement à la rédaction de ce travail, nous avons, en collaboration avec M. GUILLOT, comparé les spectres de diffraction des rayons X fournis par les divers produits de-corrosion signalés ici, et les composés purs correspondants naturels et synthétiques. Ces examens aboutissent aux conclusions suivantes :

1° Identité de l'oxyde cuivreux jaune ou rouge formé par corrosion, avec la cuprite.

2° Identité de la malachite en houpes d'aiguilles provenant de la corrosion en présence de chlorures, avec la malachite en nodules sphériques provenant de la corrosion en présence de carbonate d'ammonium et avec la malachite naturelle.

3° Identité du carbonate bleu (p. 71) avec l'azurite naturelle.

4° Identité du sulfate basique produit dans l'expérience de R. DUBOIS avec le sulfate $\text{SO}_3, 3\text{OCu}, 2\text{OH}^2$ produit par hydrolyse à 100° des solutions de sulfate cuivrique et avec le sulfate vert correspondant de BINDER (19 bis).

5° Le carbonate vert biréfringent, distinct de la malachite, qui se forme transitoirement dans l'attaque du cuivre par le carbonate d'ammonium, se comporte comme un produit amorphe. Il en est de même du produit résultant de la décomposition sèche à 120° de la cuivre II carboxydiamminine avec lequel nous espérons l'identifier. Il s'agit vraisemblablement, dans les deux cas, de mélanges mal définis de plusieurs composés.

Le détail de ces résultats sera publié prochainement.

BIBLIOGRAPHIE

1. APPLEBEY (M. P.) et LANE (K. W.). — Double carbonates of sodium and potassium with the heavy metals. *J. Chem. Soc. London*, **113**, 609, 1918.
2. AUGER (V.). — Sur les carbonates basiques de cuivre. *Bull. Soc. Chim.* (4), **15**, 500, 1914.
3. AUGER (V.). — Sur les carbonates basiques de cuivre. *C. R. Ac. Sc.*, **158**, 944, 1914.
4. AUGER (V.) et POULENC-FERRAND (E.). — Sur le carbonate cuivrique. *C. R. Ac. Sc.*, **194**, 788, 1932.
5. BENRATH (A.) et ESSERS (H.). — Kupfer-alkalcarbonate. *Zeit anorg. Ch.*, **151**, 38, 1926.
6. BENRATH (A.). — Ueber basische Salze. *Zeit anorg. Ch.*, **154**, 436, 1926.
7. BERTHELOT (M.). — Sur quelques nouveaux objets de cuivre provenant de l'ancienne Egypte. *C. R. Ac. Sc.*, **118**, 768, 1894.
8. BERTHELOT (M.). — Sur l'altération lente des objets de cuivre au sein de la terre et dans les musées. *C. R. Ac. Sc.*, **118**, 768, 1894.
9. BINDER (O.). — Action des solutions aqueuses de sulfate cuivrique sur l'hydroxyde cuivrique. *C. R. Ac. Sc.*, **198**, 653, 1934.
10. BINDER (O.). — Action des solutions aqueuses de sulfate cuivrique sur l'oxyde cuivrique. *C. R. Ac. Sc.*, **198**, 2167, 1934.
- 10 bis. BINDER (O.). — L'hydrolyse des solutions de sulfate cuivrique. *C. R. Ac. Sc.*, **201**, 893, 1935.
11. BRASSEUR (H.). — Contribution to the structure of malachite. *Zeit. für Krist.*, **82**, III, 1932.
12. BRASSEUR (H.). — The structure of azurite. *Zeit. für Krist.*, **82**, 195, 1932.
13. CARLES (P.). — Contribution à l'étude du carbonate cuivreux. *Bull. Soc. Ch.* (4), **17**, 163, 1915.
14. CARLI (F. de) et AGOSTINI (P.). — Le carbonate double de cuivre et de sodium *Atti v. Accad. dei Lincei*, **7**, 921, 1928 (d'après *Bull. Soc. Chim.* (4), **46**, 222, 1929).
15. CESARO (G.) et BUTTGENBACH (H.). — A basic sulphate of copper. *Ann. Soc. Geol. Belg.*, **24**, 1897 (d'après *J. Chem. Soc. London*, **72**, 562, 1897).
16. CHASSAIGNE (L. A.). — Analyse de bronzes anciens du département de la Charente. *Thèse Doct. Ph. Un. Bordeaux*, 1903.
17. COCOSINSCHI (A. S.). — Carbonates complexes du cuivre et des métaux alcalins. *Bull. Sect. Sc. Acad. Roumanie*, **12**, 19, 1919 (d'après *Bull. Soc. Ch.* (4), **48**, 1540, 1930).
18. COCOSINSCHI (A. S.). — Sur le problème des carbonates de cuivre. *Bull. Soc. Chim.* (5), **1**, 1065, 1934.

19. COURNOT (J.). — Quelques nouveautés d'ordre chimique dans l'étude de la corrosion et dans la protection des produits métallurgiques contre la corrosion. *Bull. Soc. Ch.* (4), **47**, 802, 1930.
20. DEBRAY (H.). — Sur la production de l'azurite. *C. R. Ac. Sc.*, **49**, 218, 1859.
21. DÉLÉPINE (M.). — Composés sulfurés et azotés dérivés du sulfure de carbone. Thiosulfocarbamates métalliques. *Bull. Soc. Ch.* (4), **3**, 643, 1908.
22. DÉLÉPINE (M.). — Recherche du cuivre et du fer. *Bull. Soc. Ch.* (4), **3**, 652, 1908.
23. DÉLÉPINE (M.). — Recherche du cuivre et du fer par les thiosulfocarbamates. *Bull. Sc. Pharm.*, **15**, 378, 1908.
24. DUBOIS (R.). — Sur les moisissures du cuivre et du bronze. *C. R. Ac. Sc.*, **111**, 655, 1890.
25. DUMICLIFF (H. B.) et LAL (S.). — The basic carbonates of copper. *J. Chem. Soc. London*, **113**, 718, 1918.
26. DURAND (J. F.). — Sur le carbonate cuivrique normal. *Bull. Soc. Chim.* (4), **31**, 240, 1922.
27. ELTCHANINOF (E. S.). — Sur l'oxydation des alliages de cuivre et d'étain. *J. Soc. phys. Chim. R.*, **35**, 1276, 1903 (d'après *Bull. Soc. Ch.* (3), **34**, 178, 1905).
28. FAVRE (P. A.). — Recherches sur les carbonates de cuivre. *Ann. Ch. Phys.* (3), **10**, 116, 1844.
- 28 bis. FIELD (F.). — On the basic carbonates of copper. *J. Chem. Soc. London*, **14**, 70, 1861.
29. FREE (E. E.). The solubility of precipitated basic copper carbonate in solution of carbon dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 1366, 1908.
30. GIRARD (R.). — Action de l'eau de mer sur les métaux ferreux. *Ch. et Ind.*, **21**, 354C, 1929.
31. GRÖGER (M.). — Ueber Kupfercarbonat. *Zeit. anorg. Chem.*, **24**, 127, 1900.
32. GRÖGER (M.). — Ueber die Alkalikupfercarbonate. *Ber.*, **34**, 429, 1901.
33. GUÉGUEN (F.). — Recherches sur les organismes mycéliens des solutions pharmaceutiques : études biologiques sur le *Penicillium glaucum*. Thèse D. Un. Ph., Paris, 1899.
34. GUÉGUEN (F.). — Recherches sur les organismes mycéliens des solutions pharmaceutiques. *Bull. Soc. Myc. France*, **14**, 201, 1898.
- 34 bis. GUILLOT (M.) et GENESLAY (G.). — Sur la formule chimique de la malachite. *C. R. Ac. Sc.*, **202**, 136, 1936.
35. HEMAR (S.). — Contribution à l'étude des carbonates de cuivre. *Bull. Soc. Ch.* (4), **51**, 969, 1932.
36. HEMAR (S.). — Sur les carbonates basiques de cuivre bleus. *C. R. Ac. Sc.*, **198**, 1507, 1934.
37. HEPBURN (J. R.). — The mechanism of the formation of malachite from basic cupric carbonate. *J. Chem. Soc. London*, **127**, 1007, 1925.
38. HEPBURN (J. R.). — The chemical nature of precipitated basic cupric carbonate. *J. Chem. Soc. London*, **130**, 2883, 1927.
39. HERZOG (E.) et CHAUDRON (G.). — Etude critique des essais de corrosion. *Ch. et Ind.*, **21**, 335, 1929.
40. HERZOG (E.). — Sur la corrosion des métaux dans l'eau de mer. *Bull. Soc. Ch.* (4), **51**, 1544, 1932.
41. HORN (D.). — On some cuproammonium salts. *Am. Chem. J.*, **39**, 215, 1908.
42. LACROIX (A.). — Minéralogie de la France et de ses colonies. Béranger, éd., 1901, tome III, p. 743.

43. LAPPARENT (A. de). — Cours de minéralogie, 3^e éd. Paris, Masson, 1899, p. 603.
44. LEYMARIE (J.). — Sur un procédé pratique de dosage de l'humidité dans les produits pharmaceutiques. *J. Pharm. Ch.* (8), **20**, 385, 1934.
45. LEYMARIE (J.). — Sur un procédé pratique de dosage de l'humidité dans les produits pharmaceutiques et alimentaires. *Th. Doct. Un.* Paris, 1934.
46. LE RENARD (D.). — De l'action des sels de cuivre sur la germination du *Penicillium*. *C. R. Ac. Sc.*, **143**, 607, 1906.
47. LE RENARD (D.). — Du chémauxisme des sels de cuivre solubles sur le *Penicillium glaucum*. *J. Bot.*, **16**, 97, 1902.
48. MAILLARD (L.). — Rôle de l'ionisation dans la toxicité des sels métalliques : sulfate de cuivre et *Penicillium glaucum*. *Bull. Soc. Ch.* (3), **1**, 26, 1899.
49. MEUNIER (S.). — Méthodes de synthèse en minéralogie. Paris, Baudry, éd., 1891, p. 38.
- 49 bis. MICHEL (L.). — Sur la production artificielle de l'azurite et de la gerhardtite. *Bull. Soc. franç. Minéralogie*, **13**, 139, 189.
50. MIERS (H. A.). — Crystallography of $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Soc. London*, **47**, 377, 1885.
51. MILLOSEVITCH (F.). — Nouvelles observations sur les conditions de formation des carbonates de cuivre naturels. *Atti v. Accad. Lincei*, **17**, 82, 1908 (d'après *Bull. Soc. Ch.* (4), **8**, 79, 1910).
52. MOISSAN (H.). — Chimie minérale. Paris, Masson, éd., 1906, tome V, pp. 106 et 131.
53. MOND (R. L.) et HERBELEIN (C.). — The chemistry of Burgundy mixture. *J. Chem. Soc. London*, **115**, 908, 1919.
54. PASCAL (P.). — Traité de chimie minérale. Paris, Masson, éd., 1933. Cuivre, par J. ISABEY, tome VIII, 315.
55. PICKERING (S. V.). — The carbonates of copper and the cupricarbonates. *J. Chem. Soc. London*, **95**, 1409, 1909.
56. PICKERING (S. V.). — Potassium cupricarbonates. *J. Chem. Soc. London*, **99**, 800, 1911.
57. PLANCHON (L.). — Sur la fréquence du *Penicillium glaucum* Link dans les liquides chimiques et pharmaceutiques altérés. *J. Pharm. Ch.* (6), **7**, 537, 1898.
58. POULENC-FERRAND (E.). — Contribution à l'étude des carbonates simples et des carbonates doubles de cuivre. *D. E. S. Un.* Paris, 1932.
59. POULENC-FERRAND (E.). — Contribution à l'étude des carbonates simples et des carbonates doubles de cuivre. *Bull. Soc. Ch.* (4), **51**, 883, 1932.
60. POULENC-FERRAND (E.). — Sur les carbonates de cuivre. *Bull. Soc. Ch.* (5), **1**, 1067, 1934.
61. PUDSCHIES. — Zur Kenntnis der Kupferammonialsalze. *Dissert. Strassb.* (O. J.), 57, 1906.
62. REYNOLDS (W. C.). — Chemical properties of concentrated solutions of certain salts. Double potassium carbonates. *J. Chem. Soc. London*, **73**, 262, 1898.
63. SABATIER (P.). — Sur divers sels basiques de cuivre et sur l'hydrate cuivrique brun. *C. R. Ac. Sc.*, **125**, 101, 1897.
64. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — Mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. *Ann. Ch. Phys.* (3), **33**, 75, 1851.
65. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — Des carbonates métalliques et de leurs com-

- binaisons avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. *Ann. Ch. Phys.* (3), **35**, 438, 1852.
66. SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — Note sur la forme cristalline des carbonates doubles. *Ann. Ch. Phys.* (3), **35**, 460, 1852.
67. SCHULTEN (A. de). — Sur la reproduction artificielle de la malachite. *C. R. Ac. Sc.*, **110**, 202, 1890.
68. SCHENSTONE (W. A.). — A crystalline tricupricsulfate. *J. Chem. Soc. London*, **47**, 375, 1885.
69. SEYNES (J. de). — Résultats de la culture du *Penicillium cupricum* Trabut. *Bull. Soc. Bot.* (3), **42**, 451, 482, 1895.
70. TRABUT (L.). — Sur un *Penicillium* végétant dans des solutions concentrées de sulfate de cuivre. *Bull. Soc. Bot.* (3), **42**, 33, 1895.
71. TILDEN (W. A.). — On the corrosion and pitting of copper and brass by saline waters. *J. Soc. Chem. Ind.*, 5, 84, 1886.
72. VAUQUELIN (L. N.). — De deux variétés de carbonates de cuivre de Chessy, près Lyon. *Ann. Chim. Phys.*, **87**, 5, 1813.
73. VAUQUELIN (L. N.). — De deux variétés de carbonates de cuivre de Chessy, près Lyon. *Ann. du Muséum*, **20**, 1, 1813.
74. VAUQUELIN (L. N.). — Expériences pour déterminer les rapports de l'acide carbonique dans les carbonates. *Ann. Ch. Phys.*, **92**, 311, 1814.
75. WEBEL (F.). — Composition and formation of azurite. *Jahrbuch für Mineralogie*, 245, 1873 (d'après *J. Soc. Ch. London*, **26**, 1110, 1873).
76. WOOD (T. B.) et JONES (H. O.). — Some observations on complex carbonates. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **14**, 171, 1907.
77. YOUNG (S. W.) et STEARN (A. E.). — The basic copper sulfates. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 1947, 1916.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION.	9
-----------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES ANALYTIQUES UTILISÉES

1. Dosage du cuivre.	18
2. Dosage de l'anhydride carbonique	19
3. Dosage de l'eau.	22
4. Dosage du métal alcalin dans les cupricarbonates alcalins.	22
5. Dosage de l'ammoniac dans les complexes amminés	22

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES CARBONATES BASIQUES ET DES COMPLEXES CARBONATÉS DU CUIVRE

CHAPITRE I. — Carbonates basiques de cuivre	26
A. <i>Malachite</i>	26
B. <i>Azurite</i>	33
CHAPITRE II. — Carbonates complexes du cuivre	37
A. Carbonates complexes de cuivre et de sodium	37
a) Carbonate de cuivre et de sodium anhydre	37
b) Carbonate de cuivre et de sodium hydraté	39
B. Carbonates complexes de cuivre et de potassium	41
a) Carbonate cupripotassique anhydre	41
b) Carbonate cupripotassique monohydraté	43
c) Sesquicarbonate de cuivre et de potassium (?)	44
d) Sel de Gröger	44
e) Complexe cupripotassique vert	46
C. Carbonate complexe de cuivre et d'ammonium	47

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE DES COMPOSÉS CHIMIQUES RÉSULTANT DE LA CORROSION DU CUIVRE

CHAPITRE I. — Hypothèse de R. Dubois sur la production de la malachite par un mécanisme biologique	59
CHAPITRE II. — Action des sels solubles de cuivre sur le cuivre pur.	67
CHAPITRE III. — Action des sels solubles de cuivre sur les carbonates insolubles	69
CHAPITRE IV. — Action des carbonates alcalins sur le cuivre métallique.	70
CHAPITRE V. — Action corrosive du carbonate d'ammonium sur le cuivre.	72
CHAPITRE VI. — Action corrosive du chlorure de magnésium sur le cuivre.	74
CONCLUSIONS.	80
BIBLIOGRAPHIE.	83
TABLE DES MATIÈRES	87

